

Verbundvorhaben ELFA Effiziente Luftfahrzeuge

Brennstoffzellensysteme zur Energieerzeugung BREZEN – Teilprojekt: Kerosinaufbereitung

Ralf Peters, Jan Meißner, Joachim Pasel, Remzi Can Samsun,
Detlef Stolten



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 302
ISBN 978-3-95806-114-9

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Verbundvorhaben ELFA Effiziente Luftfahrzeuge

Brennstoffzellensysteme zur Energieerzeugung BREZEN – Teilprojekt: Kerosinaufbereitung

Ralf Peters, Jan Meißner, Joachim Pasel, Remzi Can Samsun,
Detlef Stolten

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 302

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-114-9

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	1
1. Einleitung	3
2. Kurzdarstellung.....	5
2.1 ELFA Systemanforderungen und Integrationsaspekte für elektrische Luftfahrzeuge	5
2.2 Das Teilprojekt BREZEN.....	6
2.3 Wissenschaftliche und/oder technische Arbeitsziele der F&E-Arbeiten	7
2.3.1 Geplante wissenschaftlich-technische Inhalte.....	7
2.3.2 Änderungen der Rahmenbedingungen im Laufe des Projektes	11
2.3.3 Einbindung des Projektes BREZEN in die Projektfamilie APAWAGS, BATI und BRINKS	13
2.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....	14
2.4.1 Auswahl des Brennstoffzellentyps	14
2.4.1.1 PEFC mit Nafion-Membranen (Arbeitstemperatur: 60 - 80°C).....	14
2.4.1.2 SOFC mit keramischem Elektrolyten (Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2).....	15
2.4.1.3 HT-PEFC mit PBI-Membranen (Arbeitstemperatur: 160 – 200 °C).....	16
2.4.2 Bevorzugte Prozessrouten.....	16
2.4.3 Stand der Technik auf dem Gebiet der Reformierung	17
2.4.4 Stand der Technik auf dem Gebiet der Stacktechnik	18
2.4.5 Stand der Technik auf dem Gebiet der HT-PEFC -Systemtechnik.....	23
2.5 Themenschwerpunkte des Berichts	24
3. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse	25
3.1 Komponentenentwicklung	25
3.1.1 Autothermer Reformier	25
3.1.2 Wasser-Gas-Shiftreaktor	26
3.1.3 Katalytbrenner	27
3.2 Experimentelle Erprobung	30
3.2.1 Laborinfrastruktur und Tanklager.....	30
3.2.2 Autotherme Reformierung.....	31
3.2.2.1 Betriebsverhalten ATR 9.1.....	31
3.2.2.2 Langzeitstabilität ATR 9.1	36
3.2.2.3 Langzeitstabilität ATR 9.2.....	37
3.2.2.4 Spurenbestimmung von Kohlenwasserstoffen im Reformat	38
3.2.3 Wasser-Gas-Shift-Reaktor.....	44

3.2.4	Katalytbrenner (CAB 2.2, CAB 2.3).....	45
3.3	Systementwicklung der Brenngaserzeugung.....	49
3.3.1	<i>Basic Engineering</i> : statische Auslegung des Package 1	49
3.3.2	<i>Basic Engineering</i> : statische Auslegung des Package 2	50
3.3.3	<i>Basic Engineering</i> : dynamische Auslegung	50
3.4	Packageentwicklung.....	52
3.4.1	Package 1	53
3.4.2	Design-Studie	54
3.4.3	Package 2	54
3.4.4	Experimentelle Erprobung von Package 1	56
3.4.4.1	Packagebetrieb ohne Katalytbrenner	56
3.4.4.2	Packagebetrieb mit Katalytbrenner	58
3.4.5	Auswertung der Ergebnisse	60
3.4.5.1	Qualitative Analyse der Wasserverdampfung im Katalytbrenner.....	60
3.4.5.2	Quantitative Analyse der Ergebnisse der Versuche IV-VII	60
3.4.5.3	Quantitative Analyse der Ergebnisse der Versuche VIII-IX	63
3.4.6	Experimentelle Erprobung von Package 2	64
4.	Entwicklungsstand 2013 auf dem Gebiet der Brenngaserzeugung am IEK-3	69
4.1	Autotherme Reformierung	69
4.1.1	Komponentenentwicklung.....	69
4.1.2	Vergleich mit anderen Forschungs- und Entwicklungsergebnissen.....	70
4.1.3	Benchmark	73
4.2	Shiftreaktion.....	75
4.3	Katalytbrenner	76
4.4	Systemtechnik	76
5.	Zusammenfassung	79
6.	Literatur	81

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Projektstruktur des Verbundvorhabens ELFA	6
Abbildung 2:	Wichtige Entwicklungsschritte bei der Reformierentwicklung bzw. Optimierung des Reaktors vom TYP 5. Detaillierte Analyse der Konstruktion, CFD-Simulation, Verifikation der Strömungsverhältnisse, Test von Einspritzdüsen in Glasreaktoren und Bau von Druckbehältern konform zum Regelwerk AD 2000 [4].	8
Abbildung 3:	Ablaufdiagramm für die Erstellung des 1. Package Brenngaserzeugung aus Kerosin.....	10
Abbildung 4:	Ablaufdiagramm für die Erstellung des 2. Package Brenngaserzeugung aus Kerosin.....	11
Abbildung 5:	Das Projekt BREZEN eingebunden in die LuFo-Projektfamilie mit den Projekten APAWAGS, BATI und BRINKS.....	14
Abbildung 6:	Mögliche Brennstoffzellentechniken für die APU	17
Abbildung 7:	Integrierter F&E-Ansatz für die Brenngaserzeugung.....	18
Abbildung 8:	HT-PEFC Stacks der Fa. Sartorius Stedim mit einer Leistung von 3 x 2,3 kW _e = 6,9 kW _e	19
Abbildung 9:	Strom-Spannungskennlinien für drei Stacks der Fa. Sartorius Stedim Biotech in Parallelschaltung im Reformatbetrieb.....	20
Abbildung 10:	Schwierigkeiten beim Parallelbetrieb von 3 Stacks à 60 Zellen.....	21
Abbildung 11:	Betriebsverhalten von 2 Stacks à 60 Zellen im Parallelbetrieb in einem Betriebszeitraum von 10,5 Stunden.	22
Abbildung 12:	Betriebstest eines HT-PEFC Stacks mit Reformat über eine Versuchsdauer von 100 h.	23
Abbildung 13:	Stackmodul für die Aufnahme von Stacks der Fa. Sartorius Stedim Biotech (links) und Brenngaserzeugungsmodul (rechts) mit den Kernkomponenten ATR 8.1 und WGS 3.	24
Abbildung 14:	Funktionsprinzip des Reformers vom Typ ATR 9 nach der Patentanmeldung vom 11.04.2006.	25
Abbildung 15:	Autotherme Reformer vom Typ ATR 9.1 und 9.2 für das Projekt BREZEN	26
Abbildung 16:	Wasser-Gas-Shiftreaktor vom Typ WGS 3 und 4 für das Projekt BREZEN	27
Abbildung 17:	Bauteile des Katalytbrenners (BATI) vor der Endmontage.	28
Abbildung 18:	Tropfenverhalten in verschiedenen Bauarten der Verdampfungskammer für Wasser im Katalytbrenner.....	29
Abbildung 19:	Katalytbrenner CAB der Versionen 2.1, 2.3 und 3.	29
Abbildung 20:	Technische Daten des Tanklagers und Fotografien der einzelnen Bereiche.	30
Abbildung 21:	Technische Merkmale des am IEK-3 entwickelten Boxenkonzeptes.....	31
Abbildung 22:	Mögliche Lage der Versuchsparameter bei der statistischen Versuchsplanung.....	31
Abbildung 23:	Vergleich zwischen der Produktgaszusammensetzung für den Betrieb des Reformertypen ATR 9.1 mit GtL-Kerosin (linke Spalte) und HC-Kerosin bei Vollast. GtL: Gas-to-liquid; HC: Hydrocracker.	32

Abbildung 24:	Vergleich der Betriebstemperaturen im Eintritt (5 mm) und am Ende des Katalysators (210 mm) beim Betrieb des autothermen Reformers vom Typen ATR 9.1 mit GtL-Kerosin (linke Spalte) und HC-Kerosin bei $H_2O:C = 1,9$. GtL: Gas-to-liquid; HC: Hydrocracker.....	34
Abbildung 25:	Vergleich der TOC-Werte beim Betrieb des autothermen Reformers vom Typen ATR 9.1 mit GtL-Kerosin (linke Spalte) und HC-Kerosin bei $H_2O:C = 1,9$. GtL: Gas-to-liquid; HC: Hydrocracker.....	36
Abbildung 26:	Langzeitexperiment über 500 Betriebsstunden mit dem Reformer vom Typ 9.1 mit entschwefeltem HC-Kerosin.	36
Abbildung 27:	Langzeitexperiment über 5000 Betriebsstunden mit dem Reformer vom Typ 9.2 mit GtL-Kerosin. $H_2O:C = 1,9$; $O_2:C = 0,47$	37
Abbildung 28:	Langzeitexperiment über 5000 Betriebsstunden mit dem Reformer vom Typ 9.2. $H_2O:C = 1,9$; $O_2:C = 0,47$	37
Abbildung 29:	Auswirkung der Restgasanteile im trockenen Produktgas und im auskondensierten Restwasser auf den Kohlenstoff-Umsatz des Kraftstoffs.	39
Abbildung 30:	Peakformen für verschiedene Substanzen an der Bestimmungsgrenze der GC-MS Analyse unter Anwendung modifizierter Auswertemethoden.	40
Abbildung 31:	GC-MS Analyse (Ausschnitte 4,18-4,28 min & 16,22-16,48 min) des Produktgases aufgenommen bei einem Langzeitexperiment nach 4885 Betriebsstunden mit dem Reformer vom Typ 9.2 unter Nutzung von GtL-Kerosin. $H_2O:C = 1,9$; $O_2:C = 0,47$	41
Abbildung 32:	GC-MS Analyse (Ausschnitte 4,18-4,28 min & 16,22-16,48 min) des Produktgases aufgenommen bei einem Langzeitexperiment nach 5000 Betriebsstunden mit dem Reformer vom Typ 9.2 unter Nutzung von GtL-Kerosin. $H_2O:C = 1,9$; $O_2:C = 0,47$	41
Abbildung 33:	Häufigkeitsverteilung berechneter Kraftstoff-Umsätze nach einer Monte-Carlo Simulation unter konservativen Annahmen bezüglich der Peakerkennung und Peakanalyse bei einem mittleren Gehalt an organischem Kohlenstoff in der wässrigen Phase.....	43
Abbildung 34:	Häufigkeitsverteilung berechneter Kraftstoff-Umsätze nach einer Monte-Carlo Simulation unter Annahme genauerer Bedingungen für die Peakerkennung und die Peakanalyse bei einem mittleren Gehalt an organischem Kohlenstoff in der wässrigen Phase.....	43
Abbildung 35:	Häufigkeitsverteilung berechneter Kraftstoff-Umsätze nach einer Monte-Carlo Simulation unter Annahme genauerer Bedingungen für die Peakerkennung und die Peakanalyse bei einem niedrigen Gehalt an organischem Kohlenstoff in der wässrigen Phase.....	44
Abbildung 36:	CO-Konzentrationen nach dem Shiftreaktor gemessen während des Koppelbetriebs mit dem Reformer. Der Reformer wurde mit 1080 g/h GTL-Kerosin (links), und 1350 g/h HC-Kerosin (rechts) betrieben. $n(O_2)/n(C)=0,47$, $n(H_2O)/n(C)=1,9$ im Reformer, GHSV=25.000-31.400 h^{-1} im Shiftreaktor. Nachgedruckt aus {Samsun, 2012 #42} mit Genehmigung von Elsevier.	45

Abbildung 37:	Unterschiede in der Geometrie der Sprühkammer und des Auftreffbereichs der Brenner CAB 2.1, 2.2 und 2.3. Von oben wird Wasser auf eine gewölbte Oberfläche gesprüht. Das Brenngas (Anodenabgas), vorgemischt mit Luft, wird von unten zugeführt, am Katalysator verbrannt und die Wärme im Gleichstrom an das Wasser/Dampf-Gemisch übertragen.....	46
Abbildung 38:	CFD-Modell, Abfließen eines Wasserfilms bei einer Neigung von 30° für verschiedene Oberflächengeometrien, Farben nach Phasenanteil Dampf [19].....	47
Abbildung 39:	Versuch mit dem CAB 2.3, 100 % Leistung, 70 % ATR Wasserbedarf mit Variation der Luftzahl.....	47
Abbildung 40:	Veränderung der Produktgaszusammensetzung bei Reduzierung der Luftzahl von 1,0 auf 0,95 im CAB 2.3.	48
Abbildung 41:	Vereinfachtes Fließbild von Package 1.....	49
Abbildung 42:	Anfahrvorgang des Package 2 in vier Stufen.....	52
Abbildung 43:	Brassboard-System mit den Reaktoren ATR 8 V2 und WGS 3.....	53
Abbildung 44:	Ausführungszeichnung mit den Reaktoren ATR 9.1, WGS 3 und CAB 2.3 und dem vollständig montierten Package 1.....	53
Abbildung 45:	Designkonzept für Package 2 mit den Reaktoren ATR 11, WGS 4 und CAB 3.....	54
Abbildung 46:	1. Entwurf für das Package Fuel Processing-System, links Draufsicht, rechts: Seitenansicht der Isometrie.....	55
Abbildung 47:	2. Entwurf für das Package Fuel Processing-System, links Draufsicht, rechts: Seitenansicht der Isometrie.....	55
Abbildung 48:	Reformat-Temperaturen nach dem ATR-Monolith, nach dem integrierten Wärmetauscher im ATR und am Eingang der Hochtemperatur-Shiftstufe in den Versuchen I-III.	57
Abbildung 49:	Temperaturverlauf in Shiftstufen in Versuchen I-III mit unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten.	58
Abbildung 50:	Temperaturen am Austritt des integrierten Wärmetauschers im Katalytbrenner in Versuchen IV-X.....	61
Abbildung 51:	Temperaturverlauf in den Shiftstufen vor und nach der Deaktivierung des Katalysators für die HTS-Stufe. Nach der Deaktivierung wurde Wasserquench zur NTS-Stufe eingestellt.	63
Abbildung 52:	Konzentrationen von CO, CO ₂ , H ₂ und CH ₄ im trockenen Produktgas des Reformers im Package 2.....	66
Abbildung 53:	Analyse der höheren Kohlenwasserstoffe mittels GC/MS im trockenen Produktgas des Reformers im Package 2.	66
Abbildung 54:	Konzentrationen von CO, CO ₂ und H ₂ im trockenen Produktgas nach dem Shiftreaktor im Package 2.....	67
Abbildung 55:	Reformerentwicklung am IEK-3.....	70
Abbildung 56:	Reformertypen im Leistungsbereich von 12 – 140 kW _{th} . Von links nach rechts: Typ 13, 12 kW _{th} , FCGEN (PEFC-System), für Standard-Dieselqualität, Typ 8, 13 kW _{th} , für Premium-Diesel und entschwefeltes Kerosin, Typ AH1, 18 kW _{th} , ADELHEID , Kraftstoffe wie Typ 8; Typ 9.2, 28 kW _{th} , BRINKS (HT-PEFC System), für BtL-	

	Kraftstoffe; Typ 10, 140 kW _{th} , BRINKS , für fossile und biogene Mitteldestillate.....	70
Abbildung 57:	Entstehung eines Benchmark-Diagramms für Umsatz und Betriebszeit an Hand der Messdaten des Forschungszentrums Jülich. Die Berechnung der Hilfsgröße erfolgt nach Gl.(9).	72
Abbildung 58:	Benchmark der veröffentlichten Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen in Bezug auf erreichten Umsatz und Betriebszeit der Untersuchungen. Legende: (◆): eigene Daten (FZJ) [9, 10, 12]; (◆): ATR-Daten aus begutachteten Zeitschriften [21, 24, 26-31]; (◇): ATR-Daten aus Konferenzbeiträgen [22]; (▲): CPOX-Daten aus begutachteten Zeitschriften [32]; (△): CPOX-Daten aus Konferenzbeiträgen [23, 33-35]; (■): HSR-Daten aus begutachteten Zeitschriften [36-38]; (□): HSR-Daten aus Konferenzbeiträgen [39]; CPOX: catalytic partial oxidation; HSR: heated steam reforming.	73
Abbildung 59:	Säulendiagramm für die veröffentlichten Daten verschiedener Arbeitsgruppen in Bezug auf Umsatzverhalten und erreichter Betriebszeit. Referenz: Zielwert 0,01 % Restmenge C in Kohlenwasserstoffen (außer CH ₄) nach 20.000 Betriebsstunden. Forschergruppen A: Precision Combustion [22]; B: VTT [21]; C: NETL [23]; D: Webasto [32]; E: KAIST [24]; F: OWI [37]; G: Powercell [30]; H: Delphi [35]. A-H: Diesel.....	74
Abbildung 60:	Shiftreaktortypen (WGS) im Leistungsbereich von 12 – 140 kW _{th} . Von links nach rechts: Typ 3, 12 kW _{th} , Typ 4, 28 kW _{th} , Typ 5, 140 kW _{th} . Die Bautypen 4 und 5 wurden für das Projekt BRINKS , entwickelt. Typ 4 ist in Package 2 eingebaut, wo im Rahmen von BREZEN experimentelle Untersuchungen mit entschwefeltem Kerosin durchgeführt werden.....	75
Abbildung 61:	Katalytbrennertypen (CAB) für Systeme im Leistungsbereich von 3 - 10 kW _e . Von links nach rechts: Typ 4, 2,6 – 5,7 kW _{th} , FCGEN (PEFC-System), Typ 2.3, 4,2 kW _{th} , BREZEN ; Typ 3, 6,5 kW _{th} , BRINKS (HT-PEFC System).	76
Abbildung 62:	Das Designkonzept des integrierten HT-PEFC Systems, 5 kW _e , BRINKS	77
Abbildung 63:	Das integrierte HT-PEFC System, 5 kW _e , BRINKS	78

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Geplante Brenngaserzeugungssysteme für die Jahre 2008 und 2009	10
Tabelle 2:	Entwickelte Brenngaserzeugungssysteme in den Jahren 2009 und 2010	12
Tabelle 3:	Übersicht der vorgegebenen Parameter für die erste Versuchsphase.....	56
Tabelle 4:	Raumgeschwindigkeiten in den Reaktoren sowie Produktgas- Zusammensetzungen nach den jeweiligen Reaktoren für die Versuche I-III.	58
Tabelle 5:	Übersicht der Parameter für die zweite Versuchsphase.....	59
Tabelle 6:	Experimentelle Ergebnisse (Exp.) aus dem Versuch V im Vergleich mit den Modellierungsergebnissen (Mod.) für die Nachberechnung.....	62
Tabelle 7:	Experimentelle Ergebnisse (Exp.) aus dem Versuch VI im Vergleich mit den Modellierungsergebnissen (Mod.) für die Nachberechnung.....	62

Vorwort

Brennstoffzellen gelten im Allgemeinen als besonders effiziente Energiewandler und weisen im Systembetrieb geringe Emissionen auf. Darüber hinaus bieten sie weitere interessante Nebenprodukte wie Wärme und Wasser. Ihr Funktionsprinzip erlaubt langfristig einen wartungsarmen Betrieb. Für spezielle Anwendungen kann das Abgas einer Brennstoffzelle aufgrund des geringen Sauerstoffgehalts zur Inertisierung und zur Brandbekämpfung genutzt werden. Die Kombination dieser Eigenschaften macht Brennstoffzellen für luftfahrttechnische Anwendungen besonders interessant.

Die Forschungszentrum Jülich GmbH hat – durch das Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-3): Elektrochemische Energieverfahrenstechnik vertreten – im Zeitraum 2003 – 2012 an vier Verbundprojekten im Bereich der Luftfahrtforschung teilgenommen. In einem solchen langen Zeitraum ändern sich – neben der Institutsbezeichnung – auch die übergeordneten Ziele, die in den einzelnen Verbundprojekten bearbeitet werden sollen. Begrifflichkeiten aus der Luftfahrt wie „*More Electric Aircraft*“, „*All Electric Aircraft*“ weisen auf den verstärkten Nutzen von elektrischer Energie und ihre Bereitstellung über die Bordstromversorgung mittels „Auxiliary Power Unit, APU“ hin. Die logische Weiterentwicklung unter Nutzung der oben genannten Nebenprodukte stellen „multifunktionale Brennstoffzellensysteme“ dar. Im Laufe der Jahre lag der Fokus zunächst auf den Brennstoffzellentypen SOFC und PEFC, später auf der HT-PEFC.

Die wissenschaftlich-technische Ergebnisse, die im Rahmen dieser Projekte erarbeitet wurden, sind in der Schriftenreihe des Forschungszentrums Jülich, Energie & Umwelt publiziert worden. Das Projekt „BREZEN“ im Verbundvorhaben „ELFA“ stellt eine Ausnahme in mehrfacher Sicht dar. Im Gegensatz zu anderen Projekten wurde BREZEN seitens des IEK-3 nicht als Projektpartner sondern als Unterauftragnehmer durchgeführt. Der ursprünglich vorgesehene Projektzeitraum wurde von Januar 2007 bis Dezember 2009 auf Basis einer verspäteten Beauftragung auf Juli 2008 – März 2010 verschoben und insgesamt verkürzt. Durch den Ausstieg eines Projektpartners fehlten die Weiterentwicklung der HT-PEFC Stacks durch den Industriepartner und letztendlich auch die Systementwicklung und der Systemtest beim Projektführer. Die somit nicht abgedeckten Entwicklungsarbeiten wurden vom Forschungszentrum übernommen und erfolgreich in einem Folgeprojekt durchgeführt. Der hiermit vorliegende Bericht schließt eine wichtige Lücke in der Entwicklung von Brennstoffzellen-Systemen am IEK-3. Er umfasst die Entwicklung und den Test des Teilsystems Brenngaserzeugung in Form eines kompakten Packages. Im Unterschied zu den bereits publizierten Abschlussberichten dieser Projektserie sind die äußere Form und der inhaltliche Aufbau nicht vorgegeben. Inhaltlich sind Projektarbeiten aus den Jahren 2008 – 2010 mit aktuellen Testergebnissen aus 2012 – 2013 kombiniert dargestellt worden. Die Entwicklung von Teilsystemen zur Brenngaserzeugung für die Flugzeug-APU wurde abgeschlossen und in die Entwicklung von integrierten HT-PEFC Systemen überführt werden. Ein erstes 5 kW_e-System wurde im Rahmen von BRINKS – einem Folgeprojekt – erfolgreich mit synthetischem Kerosin Ende 2012 getestet. Weitere Untersuchungen mit Premium-Diesel und mit Biodiesel (BtL aus der Hydrierung von Pflanzenölen) folgten in 2013.

Projekt BREZEN

Teilprojekt Kerosinaufbereitung

1. Einleitung

Seit geraumer Zeit wird seitens der Industrie verstärkt daran gearbeitet die Brennstoffzellentechnologie für den mobilen Einsatz voranzutreiben. Neben dem Einsatz in der Raumfahrt sind inzwischen auch seitens der automotiven und maritimen Industrie schon in erheblichem Maße Erfolge erzielt worden, wobei man jedoch zum größten Teil auf die elektrische Energieerzeugung an Bord des Fahrzeuges fokussiert. Klare Vorteile der Brennstoffzellentechnologie liegen in der hohen Effizienz verbunden mit stark reduzierten Abgasemissionen – nicht nur bei Nutzung von Wasserstoff sondern auch bei der Verwendung von fossilen Brennstoffen und der Kopplung von Reformierung und Brennstoffzelle.

Heutige Flugzeugsysteme zur Klimatisierung und Enteisung basieren auf der Entnahme von Zapfluft aus den Verdichterstufen der Triebwerke. Sämtliche in heutigen Luftfahrzeugen benötigte Energie wird durch das Triebwerk zur Verfügung gestellt. Derartig betriebene Flugzeugsysteme zeigen kein Potential für weitere Verbesserungen und Performancesteigerung. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch ein großes Potential für elektrisch betriebene Klimaanlagen und Enteisungssysteme. Die Realisierung vollintegrierter elektrischer Systemarchitekturen und die Entwicklung von Systemen zur triebwerksunabhängigen Energieerzeugung erfordern jedoch völlig neue Technologiekonzepte. Das Potential der rein elektrischen Versorgung kann erst ausgeschöpft werden, wenn alle Funktionen der Klimaanlage (inklusive der Kühlung von Leistungselektronik, verteilten Wärmequellen und der Flugzeugküchen) voll in einem Gesamtsystem integriert sind.

Das Teilprojekt „BREZEN“ im Verbundvorhaben „ELFA“ diente der Vorbereitung des Einsatzes von Brennstoffzellen in einem Zivilflugzeug. Es leistete damit im Bereich der Energieerzeugung einen signifikanten Beitrag zur Effizienz und Umweltverträglichkeit. Es wurden alle Herausforderungen von der Flugzeugintegration, den Systemkonzepten, der Komponententechnologie bis hin zur bordseitigen Wasserstofferzeugung in dem Verbund aus Flugzeugproduzent (OEM: Original Equipment Manufacturer), Systemhersteller, Komponentenentwickler und Forschungsinstitutionen bearbeitet. Des Weiteren wurden Systemkonzepte für die kontinuierliche Energieerzeugung als auch für Notenergiesysteme entwickelt. Komponenten- und Systemtests sollten diese Konzepte hinsichtlich ihrer Erfüllbarkeit für kritische Luftfahrtanforderungen überprüfen und gegebenenfalls technologische Lücken für die Zulassung aufzeigen.

Projekt BREZEN

Teilprojekt Kerosinaufbereitung

2. Kurzdarstellung

2.1 ELFA Systemanforderungen und Integrationsaspekte für elektrische Luftfahrzeuge

Das Vorhaben verfolgte die im Rahmen des nationalen Luftfahrtforschungsprogramms von 2007 bis 2010 der Bundesregierung definierten Zielsetzungen gemäß des Leitkonzepts „Luftfahrt 2020“ zur Förderung der Luftfahrtforschung und -technologie am Standort Deutschland. Ein zentraler Schwerpunkt des Verbundvorhabens war es, einen spezifischen Beitrag zur **Zielsetzung „Umweltverträglicher Luftverkehr“** und **„Effiziente Luftfahrzeuge“** zu leisten. Der Arbeitsinhalt des Verbundvorhabens ELFA lässt sich am besten mit einem wörtlichen Zitat des Verbundführers Airbus Deutschland zusammenfassen:

„Die Leistungsfähigkeit des Lufttransportsystems, seine Sicherheit, Pünktlichkeit, Wirtschaftlichkeit und sein Komfort sind wesentlich von der Art und Leistungsfähigkeit der Ausrüstungssysteme mitbestimmt, wie ein Blick auf Funktionen wie Flugsteuerung, Klimatisierung, Energieerzeugung und -verteilung zeigt. Das Verbundvorhaben ELFA bereitet den Weg für eine neue Generation von Ausrüstungssystemen durch die Konzeption innovativer elektrischer Flugzeugsystemarchitekturen für die Energiebereitstellung, -verteilung, -verbrauch und Überwachung. Die konventionellen Luft- und Hydrauliksysteme werden durch eine verstärkte Integration von elektrischen Komponenten weiterentwickelt oder teilweise sogar ersetzt. Für die Realisierung eines elektrischen Luftfahrzeuges ist die Entwicklung von effizienten elektrischen Eisschutzsystemen ebenfalls von entscheidender Bedeutung. Fortschrittliche elektrohydraulische Aktuatoren optimieren weiterhin die Energieerzeugung und –wandlung im Hinblick auf Effizienz und Wartungsaufwand. Der potentielle Wegfall des Zapflußsystems ermöglicht eine flexible und effiziente elektrische Netzwerkarchitektur. Für die genannten Forschungsschwerpunkte soll der Status bewerteter Architekturen und verifizierter Funktionsmuster erreicht werden, welche für Flugtests bereitstehen. Die Ergebnisse sollten zum Teil in das EU-Projekt JTI-Clean Sky mit einfließen.“ [1]

Das LuFo IV Verbundvorhaben „ELFA“ beinhaltete die Projekte VELKESA, BREZEN und AKTUEL. Die Bezeichnungen stehen für Vollintegrierte elektrische Klimaanlage und Eisschutz Systemarchitektur (VELKESA), Brennstoffzellensysteme zur Energieerzeugung (BREZEN) und elektrische Aktuatorenkonzepte (AKTUEL). Der Verbund umfasste die deutschen Systemausrüster Liebherr Aerospace Lindenberg GmbH, AOA Gauting GmbH und Nord-Micro AG & Co. KG. Brennstoffzellen werden über den Technologieentwickler Sartorius AG angeboten. Komplementiert wurde der Verbund durch den Verbundführer AIRBUS Deutschland GmbH und durch die EADS Deutschland GmbH Innovation Works sowie die EADS Military Air Systems. Forschungseinrichtungen wie die Forschungszentrum Jülich GmbH wurden als Unterauftragnehmer in den Verbund aufgenommen [2].

Abbildung 1 zeigt die Projektstruktur im Verbund. Im Folgenden wird lediglich auf das im Projekt BREZEN untergeordnete Teilprojekt „Kerosinaufbereitung“ eingegangen.

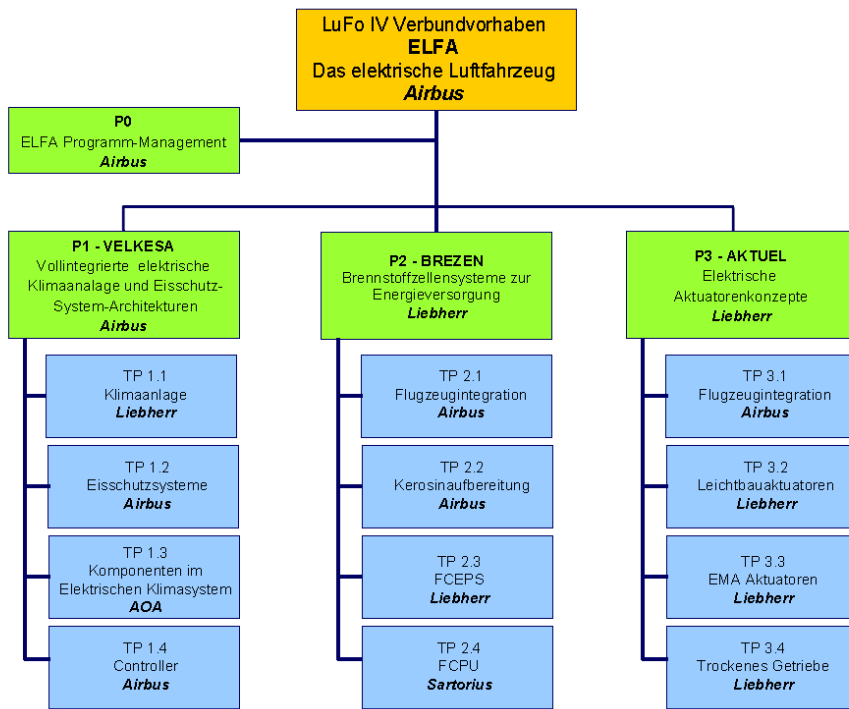


Abbildung 1: Projektstruktur des Verbundvorhabens ELFA

2.2 Das Teilprojekt BREZEN

Das Projekt BREZEN analysiert den Einsatz von brennstoffzellenbasierten Energieerzeugern für die luftfahrttechnische Anwendung. Im Rahmen des Projektes BREZEN sollte die technologische Basis von Systemkomponenten und deren Integration für den Einsatz von Brennstoffzellensystemen in Flugzeugen erarbeitet werden. Im Teilprojekt TP 2.1 werden Spezifikationen und Integrationskonzepte für brennstoffzellenbasierte Energieerzeuger an Bord von Luftfahrzeugen mit Wasserstoffbereitstellung über Kerosinaufbereitung (Entschwefelung, Reforming, Shift) und/oder H_2/O_2 -Druckgassystemen erstellt. Dies ist die Basis, um in Kombination mit TP 2.2, TP 2.3 und TP 2.4 ein Fuel Cell Emergency Power System (FCEPS) mit H_2/O_2 -Versorgung aufzubauen und zu verifizieren sowie ein Fuel Cell Power Unit (FCPU) Grundsystem mit Kerosinversorgung zu erstellen und zu testen.

Das Teil-Projekt 2.2 verfolgte zwei Ansätze: zum einen die autotherme Reformierung, zum anderen die partielle Dehydrierung von Kerosin. Das autotherme Verfahren wurde im Unterauftrag vom Forschungszentrum Jülich bearbeitet, die partielle Dehydrierung – ebenfalls im Unterauftrag – von EADS Innovation Works und vom Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM).

Für die Anwendung eines kerosinbetriebenen Brennstoffzellensystems stellte die Reformierung von Kerosin (Wasserstoffherzeugung aus Kerosin) die höchste

Herausforderung dar. Das Reformierung-Subsystem verbindet hierbei den konventionellen Treibstoff (Kerosin) mit einem zukünftigen Energieerzeugungssystem (Brennstoffzelle). Das Arbeitspaket 2.2.1 Reforming konzentrierte sich auf die chemische Umwandlung von Kerosin in ein wasserstoffreiches Brenngas für eine Hochtemperatur(HT)-PEFC der Fa. Sartorius. Die wissenschaftlich-technisch erarbeiteten Verbesserungen sollten an einem zu entwickelndem 5 kW Reformer nachgewiesen werden, bevor die Apparate im 50 kW Maßstab im nachfolgenden Projekt BRINKS bearbeitet werden [3]. Die wissenschaftlich-technische Entwicklung und die fertigungstechnische Umsetzung in Prototypen zur Kerosinreformierung wurden von der Forschungszentrum Jülich GmbH übernommen.

2.3 Wissenschaftliche und/oder technische Arbeitsziele der F&E-Arbeiten

Der Schwerpunkt der F&E-Arbeiten im Themengebiet „Kerosinaufbereitung“ lag in der Erarbeitung der notwendigen Subsysteme für die Wasserstoffbereitstellung aus Kerosin für eine mit Reformat betriebene Brennstoffzelle. Basierend auf dem zur Flugzeugintegration favorisierten Integrationskonzept wurden die notwendigen Brennstoffzellentypen spezifiziert und bewertet. Eine Weiterentwicklung der PEFC stellt die Hochtemperatur-PEFC (kurz HT-PEFC) dar. Diese basiert auf PBI-Membranen und weist aus elektrochemischer und systemtechnischer Sicht ein hohes Entwicklungspotential auf. Das Material PBI für die Hochtemperatur-PEFC kann bis zu 200 °C eingesetzt werden und weist eine CO-Verträglichkeit von 1 – 2 % je nach Arbeitstemperatur auf. In Deutschland sind von zwei konkurrierenden Firmen MEAs entwickelt worden. Ein Hersteller wurde bereits vom BmWi gefördert und entwickelte zudem eine Stacktechnologie. Dem Forschungszentrum Jülich wurden HT-PEFC-Stacks für die Systementwicklung und zu Testzwecken zur Verfügung gestellt.

Die Linie bestand aus HT-PEFC, Reformierung und Shiftreaktoren und sollte im 5 kW_e-Maßstab noch im Rahmen von APAWAGS näher untersucht werden. Erste Planungen führten zu einem sogenannten Brassboard-System bestehend aus den Reaktortypen ATR 8 für den Reformer und WGS 3 für die Shiftstufe zur Gaskonditionierung. Im Systembetrieb waren wichtige Komponenten, wie z.B. die katalytische Nachverbrennung und der Wärmeaustausch, zu modifizieren. Ziel war die Demonstration eines funktionsfähigen Gesamtsystems im stationären Langzeitbetrieb.

2.3.1 Geplante wissenschaftlich-technische Inhalte

Die Brenngaserzeugung konzentrierte sich auf die chemische Umwandlung von Kerosin in ein wasserstoffreiches Brenngas für HT-PEFC. In BREZEN sollten Stacks der Fa. Sartorius mit der Brenngaserzeugung des Forschungszentrums Jülich in einem System kombiniert und getestet werden. Der Reformer beinhaltet eine autotherme Reformierung mit Wasserdampf und Luft (**ATR**), eine so genannte Shift-Stufe zur Verringerung der CO-Konzentration auf 1% bei gleichzeitiger Wasserstoffbildung (**WGS**) und einen katalytischen Brenner zur emissionsarmen Verbrennung der Restgase (**CAB**). Die Entschwefelung wurde im Projekt BREZEN nicht bearbeitet. Die wissenschaftlich-technisch erarbeiteten Verbesserungen sollten an 5 kW Systemen demonstriert werden, bevor die Apparate im 50 kW Maßstab in einem nach-

Projekt BREZEN

Teilprojekt Kerosinaufbereitung

folgenden Projekt – wie es das in 2012 abgeschlossene Projekt BRINKS darstellt -bearbeitet werden.

Die erfolgreiche Entwicklung und Demonstration von Reformern und Shiftreaktoren im Forschungszentrum Jülich waren und sind auch heute das Resultat eines systematischen Expertiseaufbaus auf den Gebieten Kraftstoffanalyse, Druckgeräteausrüstung und –bau sowie nicht zuletzt des Aufbaus von automatisierten Experimentiereinrichtungen und des Testes komplexer Systeme. Besonders hervorzuheben ist der Erfolg und der Nutzen von dynamischen Simulationen der physiko-chemischen Effekte in der Mischkammer. Die komplexen Vorgänge der Mischung wurden ebenso wie die der Verdampfung des Kraftstoffes in einem dreidimensionalen Gitter in einzelnen Tröpfchen auf dem Supercomputer des FZJ vorausberechnet.

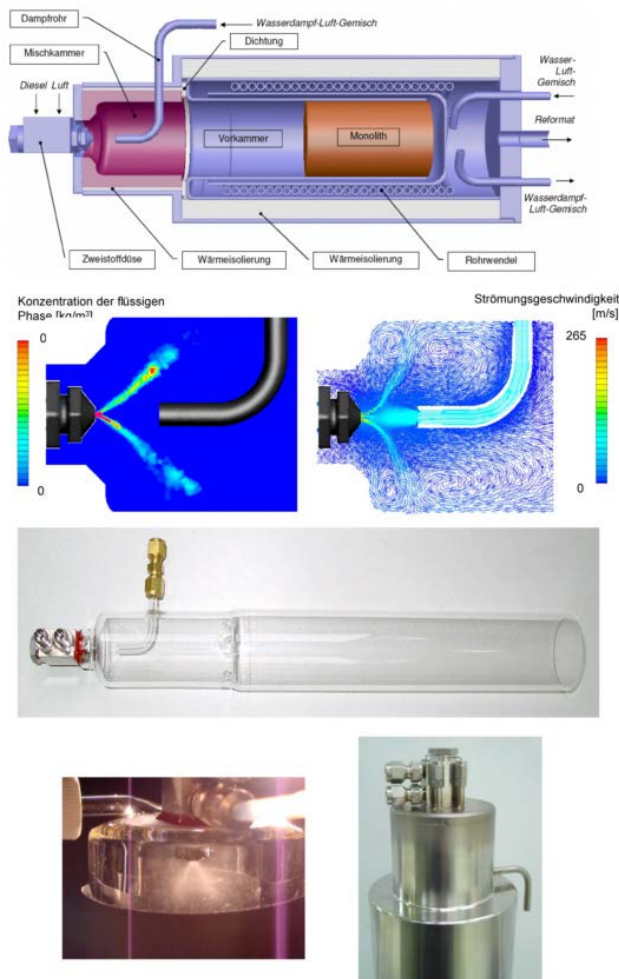


Abbildung 2: Wichtige Entwicklungsschritte bei der Reformerentwicklung bzw. Optimierung des Reaktors vom TYP 5. Detaillierte Analyse der

Konstruktion, CFD-Simulation, Verifikation der Strömungsverhältnisse, Test von Einspritzdüsen in Glasreaktoren und Bau von Druckbehältern konform zum Regelwerk AD 2000 [4].

Diese Methodik sollte in BREZEN für die Weiterentwicklung von Apparaten und in nachfolgenden Projekten für das Up-scale auf 50 kW genutzt werden. Hauptaufgabe war in BREZEN die Analyse der Wechselwirkungen der Komponenten im System bestehend aus Reformer, Gasreinigung, katalytischem Brenner, Brennstoffzelle und Peripherie wie Wärmeaustauscher und Pumpen. Die technisch messbaren Fortschritte sollten in BREZEN in 5 kW Systemen demonstriert werden. Das Forschungszentrum Jülich war für die Erstellung der Komponenten ATR, WGS und CAB verantwortlich und führte die Anpassung durch.

Es waren ursprünglich zwei Brenngaserzeugungseinheiten in den Jahren 2008 und 2009 vorgesehen. Die Systemerstellung erfolgte in der Regel zunächst an einem relativ voluminösen Laboraufbau, im englischen auch „Brassboard“ oder „Breadboard“-System genannt. Die Erstellung eines solchen Systems erfolgte bereits außerhalb von BREZEN. Die Auswertung der Versuchsergebnisse zur Systemoptimierung sollte im Rahmen von BREZEN als Voraussetzung für eine zügige Weiterentwicklung dienen. Mit den Erfahrungen aus der Brassboard-Erstellung und den daran erfolgten Experimenten sollten die Komponenten Reformer (**ATR 9**) und Shiftstufe (**WGS 4**) optimiert werden. Die Shiftstufe musste bzw. muss jeweils so angepasst werden, dass sie der Produktgasqualität des Kerosinreformers und den Anforderungen der HT-PEFC an die Gasqualität entspricht.

Der Katalytbrenner wird in hohem Maße vom Betriebsverhalten der Brennstoffzelle beeinflusst. Die Brennstoffzelle nutzt den Wasserstoff im Brenngas nur zu einem gewissen Teil, idealerweise zwischen 80 % und 85%. Aus Gründen des Stofftransports in der Brennstoffzelle ist dies nicht immer möglich, so dass zum Teil auch nur Nutzungsgrade von 75 % erreicht werden. Solche Auslegungsdaten müssen für die Brennerentwicklung zur Verfügung stehen. Die optimierten Komponenten **ATR 9**, **WGS 4** und **CAB 2** sollten zu einem 1. Package zusammengestellt und systemtechnisch integriert werden. Tabelle 1 zeigt die Anforderungen, die an das 1. und 2. Package gestellt wurden. In Abbildung 3 und Abbildung 4 werden die Entwicklungszyklen nochmals in einem Ablaufdiagramm dargestellt. Die Entwicklung von solchen Systemen in einem Jahreszyklus wurde als möglich angesehen, ist aber immer zeitkritisch, da eine Reaktorkonstruktion zu einem definierten Zeitpunkt erfolgen muss. Das Design muss in solchen Fällen eingefroren werden. Es werden danach nur noch fertigungstechnische Änderungen zugelassen.

Projekt BREZEN

Teilprojekt Kerosinaufbereitung

Jahr	Verifikation	Typen	Spezifikation
2008	1. Satz: 5 kW Reformer + Shift + Brenner	ATR 9, WGS 4, CAB 2	1. Package: Umsatz > 99,5% nach 1000 h; Brenneinbindung; 25 An- und Abfahrzyklen
2009	2. Satz: 5 kW Reformer + Shift + Brenner	ATR 11, WGS 5, CAB 3	2. Package: Umsatz > 99,5% nach 2000 h; Verkürzte Startzeit < 10 min; Lastspreizung: 2-5 kW _e

Tabelle 1: Geplante Brenngaserzeugungssysteme für die Jahre 2008 und 2009

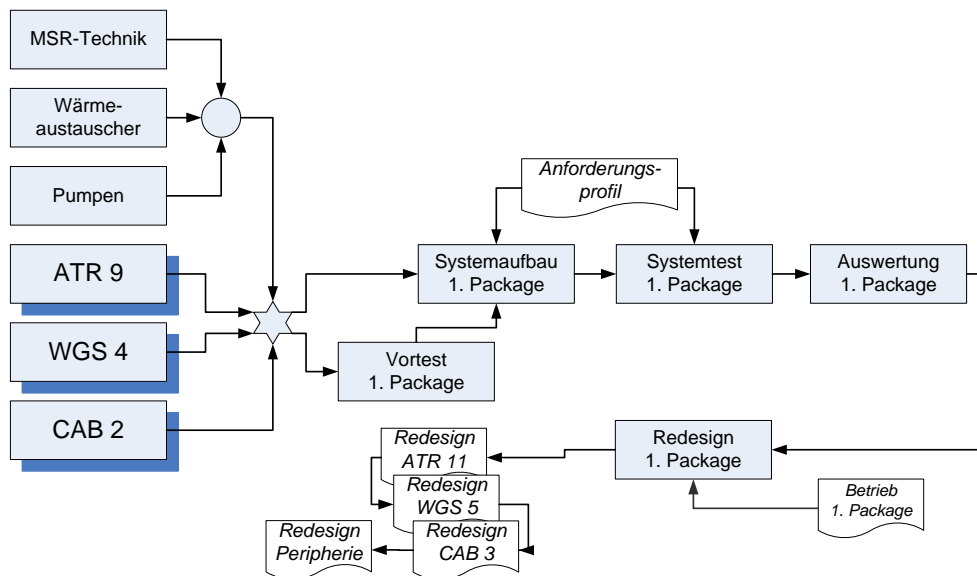


Abbildung 3: Ablaufdiagramm für die Erstellung des 1. Package Brenngaserzeugung aus Kerosin.

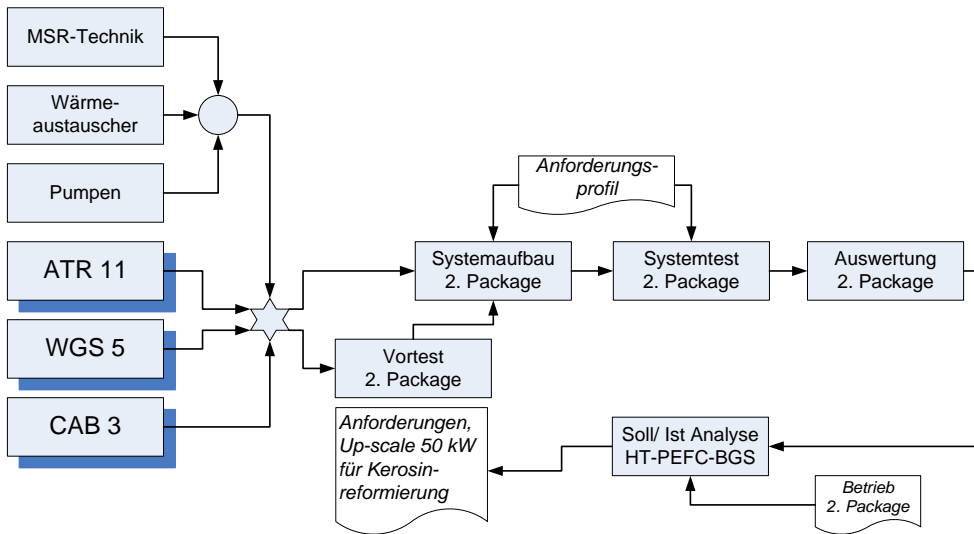


Abbildung 4: Ablaufdiagramm für die Erstellung des 2. Package Brenngaserzeugung aus Kerosin.

Das Brenngaserzeugungssystem 5 kW_e wurde für den Standort Forschungszentrum Jülich geplant und gebaut. Es handelt sich nicht um ein Plug&Play-Modul, welches an Dritte ausgeliefert werden sollte, sondern um einen Teststand zur Erprobung eines Brenngaserzeugungssystems bestehend aus ATR, WGS und CAB. Für die Tests standen in den Jahren 2008 und 2009 jeweils 2 Apparate für ATR, WGS und CAB zur Verfügung. Für die externe Systemerprobung sollten bei Bedarf an die Partner des Projektes BREZEN die Komponenten ATR, WGS und CAB als „Package“, nicht als testfähiges Modul, geliefert werden.

2.3.2 Änderungen der Rahmenbedingungen im Laufe des Projektes

Das Verbundvorhaben ELFA wurde in der Projektlaufzeit vom 1.1.2007 – 31.3.2010 durchgeführt. Der Unterauftrag durch die AIRBUS Deutschland GmbH an die Forschungszentrum Jülich GmbH erfolgte zum 18. Juni 2008. Durch die wesentlich kürzere Projektlaufzeit war eine Modifikation des ursprünglichen Arbeitsprogramms notwendig.

Drei wesentliche Randbedingungen haben dabei die Projektarbeiten in BREZEN geprägt:

- Die Fa. Sartorius Stedim Biotech GmbH hat die Entwicklung der HT-PEFC eingestellt und ihr fachliches Know-How an die Elcomax GmbH übertragen. In BREZEN standen daher keine HT-PEFC Stacks zur Verfügung. Im Rahmen erster Tests mit HT-PEFC Stacks der Fa. Sartorius Stedim Biotech GmbH (Ende 2007 im Rahmen von APAWAGS) konnten jedoch erhebliche Dichtigkeitsprobleme festgestellt werden. Aus diesem Grund übernahm das Forschungszentrum Jülich die Entwicklung eines HT-

PEFC Stacks im Rahmen des Nachfolgeprojekts BRINKS, um über eine zwischen Brennstoffzelle und Brenngaserzeugung abgestimmte Technologie zu verfügen.

- Seitens der Projektpartner LIEBHERR und AIRBUS wurde in der Antragsphase kein Budget für die Erstellung von Brenngaserzeugungs-Packages eingestellt. Mit den begrenzten Ressourcen war dies seitens des Forschungszentrums Jülich nicht möglich. Wegen des fehlenden Stacks wurde der Systemtest bei LIEBHERR nicht weiterverfolgt.
- Die Erstellung einer neuen Infrastruktur im Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen hat aufgrund von Planungsfehlern der ausführenden Firmen wesentlich länger gedauert als vorgesehen. Die experimentelle Erprobung der Komponenten und Packages musste daher an die Anforderungen der einzelnen Projekte angepasst werden. Letztendlich wurde der Entwicklung eines integrierten HT-PEFC Systems im Rahmen von BRINKS der Vorzug gegeben. BRINKS musste im Gegenzug auf die Vorkenntnisse einer experimentellen Erprobung der in BREZEN entwickelten Teilsysteme der Brenngaserzeugung – den so genannten Packages – verzichten.

Der Bau des ersten Packages verschob sich um ca. ein halbes Jahr auf den Zeitraum Mai – August 2009. Der Bau des zweiten Packages verschob sich dagegen nur um zwei Monate auf den Zeitraum Oktober 2009 – März 2010. Die Arbeitsdauer wurde um zwei Monate verkürzt, der Endtermin blieb bestehen. Dies konnte nur durch folgende Maßnahmen gewährleistet werden:

- In Package 2 werden gegenüber Package 1 nur die wichtigsten Komponenten ausgetauscht.
- Der Reformer vom Typ ATR 11 (Package 2, siehe Abbildung 4) wurde der vorliegenden Konstruktion ATR 9.V2 entliehen – einem Reformer in Leichtbauweise aus dem Projekt BRINKS.
- Der Shiftreaktor vom Typ 5 (Package 2, siehe Abbildung 4) wurde nicht mehr gebaut. In Package 2 wurde der Shiftreaktor WGS 4 eingesetzt.
- Die Brennerentwicklung CAB 3 beruht auf Komponententests mit dem CAB 2 und nicht auf Systemtests unter Verwendung von CAB 2.

Damit ergab sich die Komponentennutzung in den Packages 1 und 2 wie in Tabelle 2 dargestellt.

Jahr	Verifikation	Typen	Spezifikation
2009	1. Satz: 5 kW Reformer + Shift + Brenner	ATR 9.1, WGS 3, CAB 2.3	1. Package: Umsatz > 99,5% nach 1000 h; Brennerereinbindung; 25 An- und Abfahrzyklen
2010	2. Satz: 5 kW Reformer + Shift + Brenner	ATR 9.2, WGS 4, CAB 3	2. Package: Umsatz > 99,5% nach 2000 h; Verkürzte Startzeit < 10 min; Lastspreizung: 2-5 kW _e

Tabelle 2: Entwickelte Brenngaserzeugungssysteme in den Jahren 2009 und 2010

2.3.3 Einbindung des Projektes BREZEN in die Projektfamilie APAWAGS, BATI und BRINKS

Abbildung 5 zeigt die Verknüpfung der Brennstoffzellen-Projekte für luftfahrttechnische Anwendungen mit Jülicher Beteiligung. Zwei Brennstoffzellentypen wurden zunächst in APAWAGS in Erwägung gezogen, die SOFC und die PEFC. Die Projektarbeiten in BATI und BREZEN fokussierten auf eine neue Entwicklung der Polymermembran-Brennstoffzelle, die so genannte Hochtemperatur-PEFC, die ein hohes Entwicklungspotential aufweist, aber noch wichtige Arbeiten in der Schnittstelle zwischen Brenngaserzeugung und HT-PEFC erfordert. BATI konzentrierte sich auf die Entschwefelung von Kerosin, die Brennerentwicklung und die Systemerstellung. BREZEN war auf die Weiterentwicklung der Komponenten autothermer Reformer (ATR), Wasser-Gas-Shiftreaktor (WGS) und Katalytbrenner (CAB) und die Erstellung von Systempackages ausgerichtet. In BRINKS übernimmt das Forschungszentrum Jülich die Entwicklung eines HT-PEFC Stacks, die Weiterentwicklung der Brenngaserzeugungskomponenten für den Biokraftstoff BtL, die Erstellung eines integrierten Systems bestehend aus Brennstoffzelle und Brenngaserzeugung und das „*Up-scaling*“ des Reformers für 50 kW_e. Um die Arbeiten zielgerichtet durchführen zu können, waren auf Grund der engen Verknüpfung der Projekte Modifikationen des Arbeitsprogramms notwendig, wie sie in den nachfolgenden Abschnitten erläutert werden.

Auf Grund der parallelen Bearbeitung der LuFo-Projekte BREZEN, BATI und BRINKS und eines vom Land NRW geförderten Projektes ADELHEID mussten zusätzlich die Nomenklatur der zu entwickelnden Reformer an die vorliegenden Gegebenheiten angepasst werden.

- Die in Tabelle 1 vorgestellten Reformertypen 9 und 11 für die Packages 1 und 2 wurden entwickelt, erhielten aber veränderte Typenbezeichnungen. Der Reformer vom Typ 9 spaltet sich in zwei Versionen auf: Typ 9.1 - speziell entwickelt für Kerosinkraftstoffe im Rahmen von BREZEN mit einer Leistung von 18 kW_{th} und dem Typ 9.2 - speziell entwickelt für BTL-Kerosin im Rahmen von BRINKS mit einer Leistung von 28 kW_{th}. Der autotherme Reformer vom Typ 9.1 wurde zusätzlich im Rahmen des Projektes ADELHEID von einem mittelständischen Unternehmen unter der Bezeichnung AH 1 gefertigt. Die Konstruktion des Typs AH1 wurde dabei den Rahmenbedingungen einer industriellen Fertigung angepasst. Im nachfolgenden Schritt wurde die Reaktorentwicklung auf eine umformende Fertigungstechnik umgestellt. Der Reaktortyp AH2 weist dabei die Leistungsklasse des ATR 9.2 von 28 kW_{th} auf und entspricht auch in vielen Konstruktionsmerkmalen eher dem Typ 9.2 als dem Typ 9.1. Der in 2015 noch zu bauende Reaktor vom Typ 11, nutzt dabei eine Reihe von Stanzteilen des AH2 zusammen mit variierten Bauelementen zur weiteren Optimierung der Wärmerückgewinnung.
- Die Typenbezeichnungen der Shiftreaktoren 4 und 5 wurden für die Apparateentwicklung im Rahmen von BRINKS für die Leistungsklassen 28 kW_{th} und 140 kW_{th} verwendet. Der Shiftreaktor WGS Typ 4 wurde für die experimentellen Untersuchungen mit Package 2 eingesetzt, siehe Tabelle 2.
- Der in BATI entwickelte Katalytbrenner vom Typ 2.1 wurde auf Basis von strömungstechnischen CFD-Simulationen weiter optimiert und als Typ 2.3 im

Rahmen des Projektes BREZEN gebaut und in Package 1 eingesetzt. Die Modifikationen rechtfertigten aber nicht die Vergabe einer neuen Baureihennummer. In Package 2 wurde der gemeinsam von den Projekten BREZEN/ BRINKS genutzte Katalytbrenner vom Typ 3 eingesetzt.

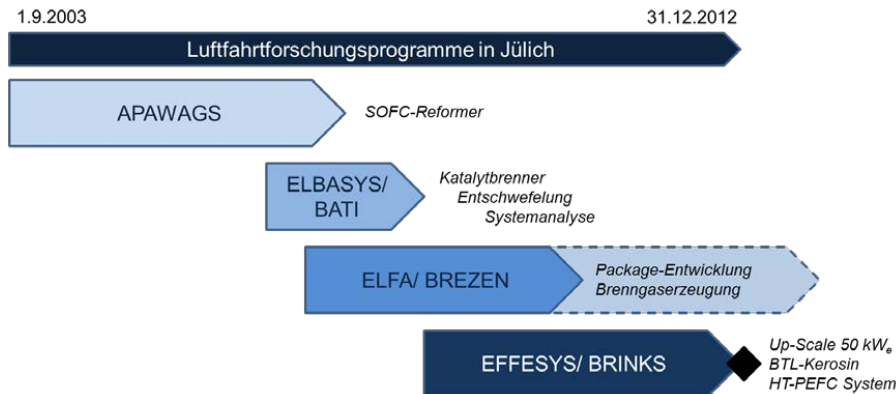


Abbildung 5: Das Projekt BREZEN eingebunden in die LuFo-Projektfamilie mit den Projekten APAWAGS, BATI und BRINKS

2.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

2.4.1 Auswahl des Brennstoffzellentyps

Für die Anwendung der Brennstoffzelle in Systemen zur Bordstromversorgung sind prinzipiell drei verschiedene Brennstoffzellentypen geeignet: PEFC, HT-PEFC und SOFC. Diese sind nachfolgend mit ihren Vor- und Nachteilen beschrieben.

2.4.1.1 PEFC mit Nafion-Membranen (Arbeitstemperatur: 60 – 80 °C)

Von den unterschiedlichen Brennstoffzellentechnologien sind Membranbrennstoffzellen (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) dank ihres einfachen Stackaufbaus und ihrer guten Handhabbarkeit besonders für die Energieversorgung, z.B. in APUs (auxiliary power units) geeignet. Systeme basierend auf konventionellen PEFC zeigen aber Einschränkungen bei zwei wichtigen Kriterien, nämlich dem Wassermanagement und der Gasaufbereitung. Die Gasaufbereitung ist dort (Nafion, 80 °C) aufgrund der geringen Toleranz gegenüber CO mit maximal 100 ppm sehr aufwendig. Zudem wird eine aufwändige Befeuchtung gefordert.

PEFC-Stacks sind im Rahmen der Industrieforschung im Leistungsbereich von 10 W – 250 kW_e gezeigt worden. Wesentliche Aspekte weltweit laufender F&E-Arbeiten sind die Verbesserung der Lebensdauer und der Kosten. Die Technologie der Niedertemperatur-Brennstoffzelle ist im mobilen Bereich zur Zeit auf den Energieträger Wasserstoff basierend auf Speichersystemen fokussiert. Gründe hierfür sind die mäßige Dynamik des Brenngaserzeugungssystems für die Antriebsanwendung, die unzureichende Leistungsdichte des Systems für Pkw, die mangelnde Gasqualität der PROX bei Lastwechseln und – unabhängig

von der Art des verwendeten Wasserstoffs - das schwierige Wasser- und Thermomanagement bei Arbeitstemperaturen von 80 °C. PEFC-Stacks sind für Wasserstoff im 50 kW_e-Maßstab zwar vorhanden, müssen aber an den Betrieb mit Reformat angepasst werden. Die Alterungseigenschaften sind zu verbessern, um die Lebensdauer der Stacks in den Bereich größer 5000 Stunden zu bringen. Zudem ist ein Nachweis ausreichender Vibrationsfestigkeit und sonstiger aus der Anwendung im Flugzeug resultierender Anforderungen bisher nicht erfolgt. Obwohl Brenngaserzeugung und PEFC für sich alleine genommen einen hohen Entwicklungsstand zeigen, wird ihre Kopplung mit der Kerosinreformierung als relativ schwierig angesehen.

2.4.1.2 SOFC mit keramischem Elektrolyten (Y₂O₃-stabilisiertes ZrO₂)

Für stationäre Anwendungen und die damit meist verbundenen höheren Leistungen werden Hochtemperatur-Brennstoffzellen bevorzugt. Für den mobilen oder transportablen Einsatz ist aber nur die SOFC für die weitere Entwicklung geeignet.

Die SOFC wurde auf Grund der Betriebstemperaturen von 750 °C – 1000 °C bezüglich Kohlenmonoxid und Schwefel wesentlich toleranter. Kohlenmonoxid wird in der SOFC als Brenngas elektrochemisch in Kohlendioxid umgewandelt und stellt keine Vergiftung der Anodenmaterialien dar. Schwefel kann bis zu 100 ppm als H₂S toleriert werden. Der im Kerosin enthaltenen Schwefel muss vor dem Reformier bis auf 10 ppm entfernt werden. Die verbleibenden Restmengen sind für die SOFC somit tolerabel. Damit werden folgende Vorteile erwartet:

- Kohlenmonoxid und Methan sind neben Wasserstoff Brenngase für die SOFC und können elektrochemisch umgesetzt werden. Geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen sind ebenfalls tolerabel.
- Der Wegfall der Befeuchtung vereinfacht das System.
- Die höhere Arbeitstemperatur der SOFC erlaubt eine bessere Wärmeauskopplung und ein effizienteres Wärmemanagement.

Die SOFC wird von den Firmen STAXERA und BMW als APU für Lkw und Pkw favorisiert [5]. Die technische Entwicklung konnte in den letzten Jahren wesentliche Erfolge aufweisen:

- Es wurde ein korrosionsbeständiger Stahl entwickelt und getestet.
- Ein Stack im 10 kW_e-Maßstab konnte über 5000 h betrieben werden.
- Die interne CH₄-Reformierung wurde im Stackbetrieb erfolgreich dargestellt.

Nachfolgende Arbeiten befassten sich mit der deutlichen Steigerung der Leistungsdichte in einem kostengünstigen Kassettendesign. Es musste die Vibrationsbeständigkeit und die Anzahl der An- und Abfahrzyklen in einem definierten Modus verbessert werden. Im Hinblick auf die Rezyklierungsfähigkeit der SOFC ist eine redoxfähige Anode notwendig, die aber noch nicht vorliegt. SOFC-Stacks konventioneller Bauart sind zu schwer, die in der Leichtbauweise zeigen noch nicht die notwendigen Leistungsdaten auf. Prinzipiell müssen zunächst die Fortschritte in der Materialentwicklung von Stahl und elektrochemischer Zelle

und der Fertigungstechnik in einem Konzeptnachweis für 5 kW_e dargestellt werden. Erst dann kann ein Up-Scale erfolgen.

2.4.1.3 HT-PEFC mit PBI-Membranen (Arbeitstemperatur: 160 – 200 °C)

Die Gasaufbereitung ist bei der „PEFC klassik“ (Nafion, 80 °C) aufgrund der geringen Toleranz gegenüber CO mit maximal 100 ppm sehr aufwändig, zudem wird eine komplizierte Befeuchtung gefordert. Ein Ausweg ist die Verwendung von Hochtemperatur-PEFC's mit Arbeitstemperaturen zwischen 160 – 200 °C. Sie basieren auf Membranen, die ohne Befeuchtung auskommen, bei Normaldruck arbeiten und höhere Temperaturen erlauben.




























Damit werden folgende Vorteile erwartet:

- Die höhere CO-Toleranz erlaubt den Betrieb mit Reformat anstelle hochreinen Wasserstoffs ohne aufwändige Gasnachbehandlung.
- Der Wegfall der Befeuchtung vereinfacht das System und erlaubt einen drucklosen Betrieb, da das Wasser aus der Membran vollständig verdampft.
- Die verbesserte Kinetik der Elektrodenreaktionen durch die erhöhte Betriebstemperatur senkt den Bedarf an Edelmetallkatalysator und erhöht die CO-Toleranz.

HT-PEFC im derzeitigen, noch jungen Entwicklungsstand haben eine niedrigere Leistungsdichte als konventionelle PEFC und sind bezüglich Alterung noch näher zu untersuchen. HT-PEFC Stacks sind heute schon in einer Laborausführung verfügbar. Knackpunkt sind die fehlenden Betriebserfahrungen mit den neuartigen PBI-Membranen. Die HT-PEFC zeigt gegenüber der PEFC einen niedrigen Entwicklungsstand auf, aber auch das größte Potential von allen drei betrachteten Brennstoffzellentypen. Bei Annahme einer zur PEFC vergleichbaren Entwicklungsgeschwindigkeit hat die HT-PEFC eine sehr gute Chance die Brennstoffzelle der Wahl zu werden.

2.4.2 Bevorzugte Prozessrouten

In der technischen Entwicklung wurden in den vorangegangenen Jahren sehr unterschiedliche Prozessrouten verfolgt. Bei Niedertemperatursystemen, Arbeitstemperaturen der Brennstoffzelle zwischen 80 – 180 °C, werden die Dampfreformierung und die autotherme Reformierung zur Wasserstoffproduktion aus kohlenwasserstoffbasierten Energieträgern wie Kerosin und Diesel genutzt. Hochtemperatursysteme wie die SOFC weisen Vorteile in Kombination mit der partieller Oxidation (CPOX) auf. Es sind aber auch Systeme denkbar und sinnvoll zu nutzen, die das ATR-Verfahren mit einer Methanisierung und einer SOFC nutzen [6].

	PEFC, NAFION™, 80 °C	HT-PEFC, PBI, 120-180 °C	SOFC, YSZ, 700-1000 °C
Dampfreformierung $C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO + (n+m/2) H_2$	   	 	 
Autotherme Reformierung $C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO + (n+m/2) H_2$ $C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow n CO + m/2 H_2$	   	   	  
Partielle Oxidation (CPOX/ TPOX) $C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow n CO + m/2 H_2$			        <

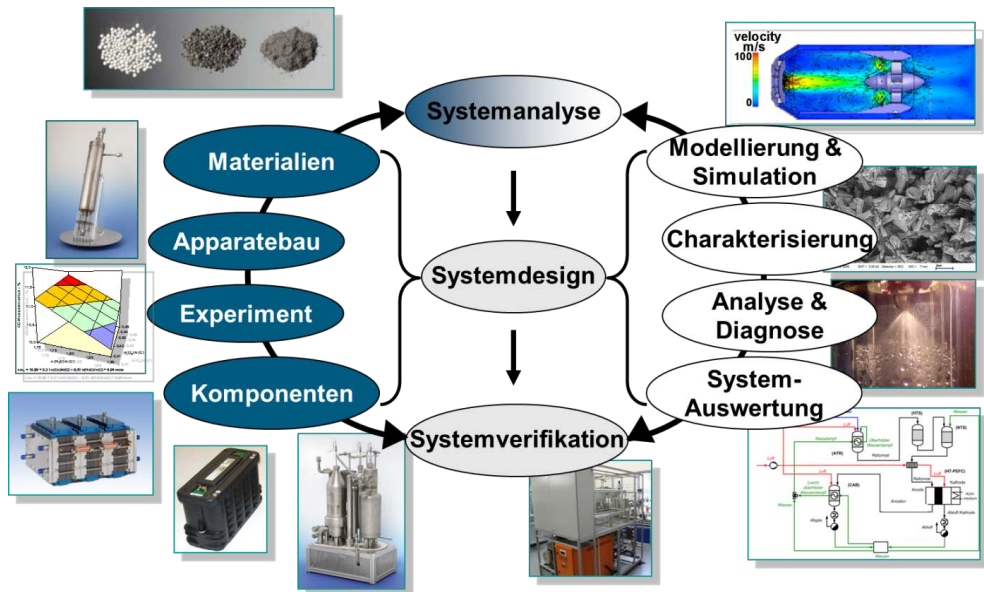


Abbildung 7: Integrierter F&E-Ansatz für die Brenngaserzeugung

Zu Projektbeginn lagen wichtige Dauertests mit Betriebszeiten von 1000 Stunden Premium-Diesel und 2000 Stunden mit entschwefeltem Kerosin unter Nutzung der Reaktoren ATR 7 und ATR 8 vor [9, 10]. Der Wassergas-Shiftreaktor vom Typ 3 aus dem Jahr 2003 wurde weiterhin für die Systemuntersuchungen genutzt. Eine Neuentwicklung bzw. Optimierung war daher dringend geboten. Die Brennerentwicklung sollte bereits in Abstimmung mit dem zum Teil parallel ablaufenden Projekt BATI erfolgen.

2.4.4 Stand der Technik auf dem Gebiet der Stacktechnik

In 2008 wurde erstmals am IEK-3 ein Stack der Fa. Sartorius für Einzelmessungen verwendet. Es ergaben sich erhebliche Probleme mit der Dichtigkeit der eingelagerten Stacks bei der Wiederinbetriebnahme. Die Stacks waren im kalten Zustand völlig undicht. Die Stacks leckten in Form von Thermoöl und waren auch gasseitig undicht. Während der Phase der Inbetriebnahme wurde festgestellt, dass die Stacks beim Erreichen der Betriebstemperatur zwischen 140 – 160 °C eine zunehmend bessere Dichtigkeit aufwiesen. Die Dichtungstechnik wurde Ende 2008 nochmals von der Fa. Sartorius Stedim Biotech überarbeitet.

In 2011 wurden drei Stacks in einer Parallelschaltung kurzzeitig in Betrieb genommen, siehe Abbildung 8. Während des gesamten Betriebs waren die Stacks nach außen hin dicht. Es trat kein Thermoöl mehr aus. Es konnte aber festgestellt werden, dass bei Druckdifferenzen zwischen Anoden- und Kathodenraum im Bereich von 100-200 mbar Undichtigkeiten auftraten, die zu einem Einbruch der elektrischen Spannung in einzelnen Zellen führten. Dies führte dazu, dass die Stacks nur eingeschränkt eingesetzt werden konnten. Die drei Stacks hatten eine Nominalleistung von 6,9 kW_e. Im bestehenden Versuchsaufbau konnten aber nur

2,3 kW_e erreicht werden. Da der verwendete Reformer nur mit einer Mindestlast von 60 % betrieben werden konnte, wurde der Eingangsmolenstrom an Wasserstoff mit 0,069 mol/s konstant gehalten. Damit ließ sich nur ein H₂-Nutzungsgrad von maximal 47,6 % erreichen. Für eine Stromdichte größer als 0,2 A/cm² konnte die Luftzahl der Kathode mit $\lambda = 2$ konstant gehalten werden. Für kleine Stromdichten (< 0,2 A/cm²) konnten nur variable Luftzahlen zwischen 2,3 und 13,6 eingestellt werden. Die Luftzahlen wurden durch die Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode determiniert, die sich aus unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten ergibt. Bei einer Betriebstemperatur von 180 °C und einer Stromdichte von 150 mA/cm² lässt sich aus eine Zellspannung von ca. 500 mV ablesen. Bei 160 °C betrugen die Messdaten 150 mA/cm² und 420 mV.



Abbildung 8: HT-PEFC Stacks der Fa. Sartorius Stedim mit einer Leistung von 3 x 2,3 kW_e = 6,9 kW_e.

Im Vergleich zu den Messdaten im Lieferzustand 2007 waren die Stacks nach ca. dreijähriger Lagerzeit deutlich gealtert. Bei 160 °C und 150 mA/cm² betrugen die Zellspannungen 630 mV für Wasserstoff und 600 mV für synthetisches Reformat (30 % H₂, 0 % CO). Die Luftzahlen variierten zwischen 2 bis 2,5. Der Wasserstoffnutzungsgrad betrug 67 % im Wasserstoffbetrieb und 80 % für synthetisches Reformat. Höhere Leistungen konnten bei Stromdichten von 500 mA/cm² und 160 °C für Wasserstoff und Reformat erzielt werden. Die entsprechenden Spannungen betrugen 500 mV (H₂) und 460 mV (Reformat). Maximal konnte am IEK-3 in 2008 mit einem solchen Stack eine Leistung von 3,18 kW ($u_{H_2} = 67 \%$, $\lambda = 2,5$) bei einer Zellspannung von 440 mV und einer Stromdichte von 0,8 A/cm² erreicht werden.

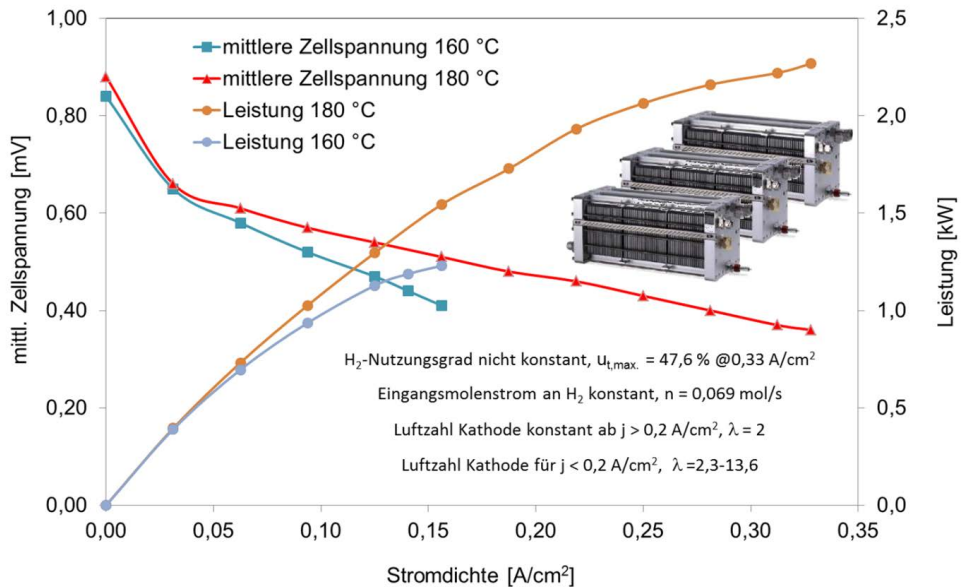


Abbildung 9: Strom-Spannungskennlinien für drei Stacks der Fa. Sartorius Stedim Biotech in Parallelschaltung im Reformatbetrieb.

Eigene Stacks wiesen auf dem damaligen Entwicklungsstand beim Betrieb mit synthetischem Reformat (33 % H₂, 1 % CO) bei 160 °C und einer Stromdichte von 150 mA/cm² einer Zellspannung vom 650 mV auf. Maßgeblich für einen Vergleich sind die Stromdichten bei einer Zellspannung von 600 mV. Im Wasserstoffbetrieb ließen sich 410 mA/cm² und mit synthetischem Reformat 226 mA/cm² erzielen.

Eine Analyse der Einzelzellen-Spannungsüberwachung erklärt die Schwierigkeiten beim Parallelbetrieb von drei Stacks mit insgesamt 180 Zellen. Abbildung 10 zeigt, dass einer der drei Stacks (#3) eine deutlich schlechtere Versorgung der Zelle #60 aufwies. Dieser Effekt wird üblicherweise beim Erreichen von hohen Stromdichten bei der PEFC festgestellt.

Generell: mittelmäßige Leistungscharakteristik bei 180 °C im Reformat- und H₂-Betrieb (nicht dargestellt) nach drei Jahren Lagerung

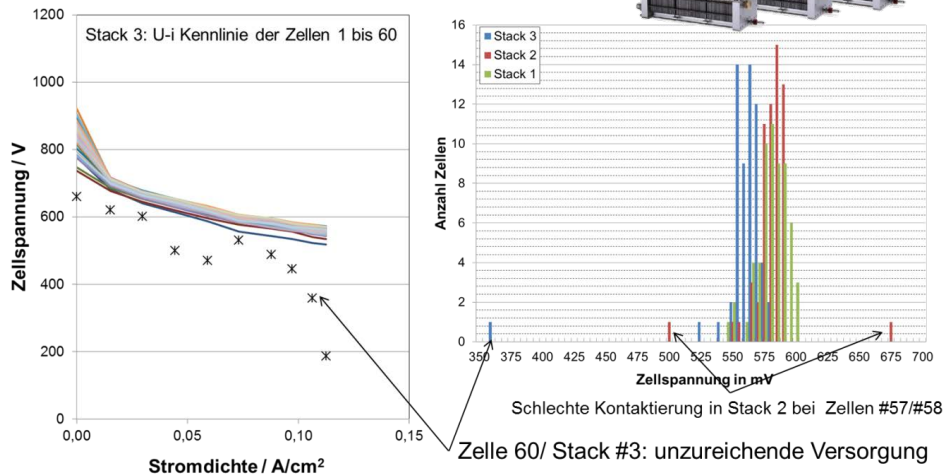


Abbildung 10: Schwierigkeiten beim Parallelbetrieb von 3 Stacks à 60 Zellen

Aufgrund des schlechten Betriebsverhaltens von einer von 180 Zellen konnten die Stacks im Verbund nicht mit einer hohen elektrischen Leistungsabgabe betrieben werden. Deshalb wurden in der Folgezeit am IEK-3 HT-PEFC Stacks entwickelt, die aus drei Shortstacks à 10-12 Zellen bestanden. Die Membranen in den Stacks der Fa. Sartorius Stedim Biotech waren auf Grund der Verklebung nicht austauschbar. Treten hingegen bei den IEK-3 Stacks der Baureihen III und IV solche Probleme auf, können einzelne Shortstacks mit 10-12 Zellen abgekoppelt werden.

Beim Betrieb der drei parallel geschalteten Stacks traten vor allem in Stack 2 Kontaktierungsprobleme auf, die einen automatischen Betrieb für Betriebstest erschwerten. Traten in benachbarten Zellen, zum Beispiel in den Zellen #57/ #58 in Stack 2 starke Abweichungen in der Zellspannung zum einen nach unten, zum anderen in der Nachbarzelle nach oben auf, so war dies auf eine schlechte Kontaktierung zurückzuführen. Insgesamt zeigt, dass die Stacks #1 und #2 eine in etwa gleiche Zellspannungsverteilung bei 0,1 A/cm² aufwiesen, während Stack #3 deutlich nach unten abweicht.

Beim Betrieb von zwei parallel geschalteten Stacks (Stack #1, #2) musste festgestellt werden, dass in Stack #1 einzelne Zellen stark altern und zu einer Abschaltung bei 300 mV führten. Abbildung 11 zeigt neben den Stackkennlinien die Verteilung der Einzelzellspannungen bei einem mittleren, konstanten Lastpunkt beider Stacks von ca. 150 mA/cm². Durch die Parallelverschaltung von zwei Stacks mit jeweils 60 in Reihe geschalteten Zellen arbeiteten die Stacks bei einer anfänglichen, mittleren Zellspannungen von 500 mV bei 140 mA/cm² bzw. 170 mA/cm². Die mittlere Zellspannung fiel aufgrund der Degradation bei konstantem Strom. Stack #1 zeigte aber, dass die einzelnen Zellen mit der Zeit stärker altern. Schließlich führte eine Zelle nach 10,5 Stunden zu einer Abschaltung, die zum Ausfall von Stack #2 führte.

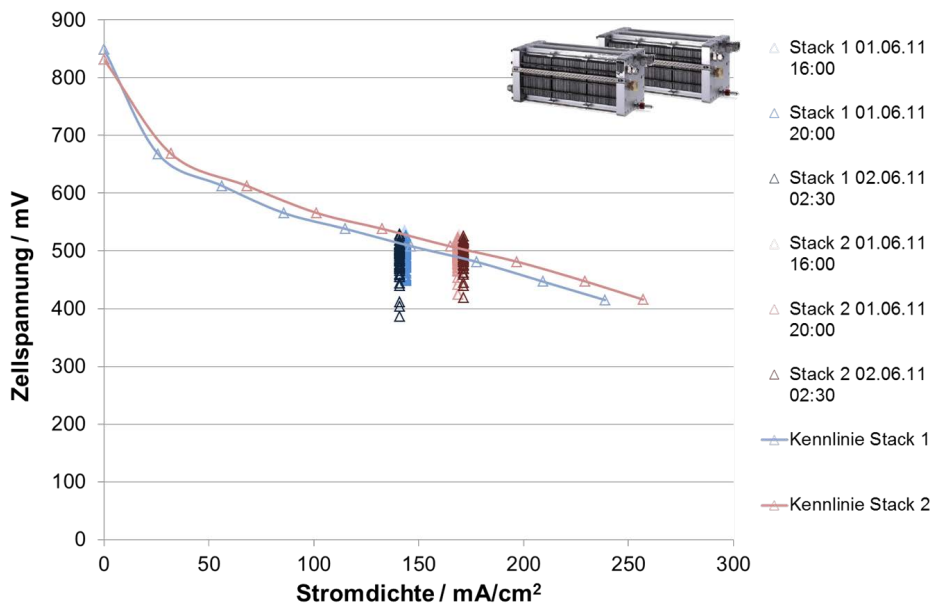


Abbildung 11: Betriebsverhalten von 2 Stacks à 60 Zellen im Parallelbetrieb in einem Betriebszeitraum von 10,5 Stunden.

Abbildung 12 zeigt den Betriebstest eines HT-PEFC Stacks (#1) mit trockenem Reformat über eine Versuchsdauer von 100 h. Da die Reformerleistung nicht weiter reduziert werden konnte, betrug der Wasserstoffnutzungsgrad nur 14,3 %. Der Luftmassenstrom auf der Kathodenseite musste aufgrund der nur geringen erlaubten Druckdifferenzen zwischen Anode und Kathode sehr hoch gewählt werden. Dies führt zu einer hohen Luftzahl von 6,3. Ausgehend von einer mittleren Zellspannung von 480 mV konnte eine geringe Alterung von 0,26 mV/h festgestellt werden. Damit würde sich bis zur Abschaltung bei 300 mV eine Dauer des Experiments von 684 Stunden ergeben. Der Betrieb wurde aber immer wieder durch Abschaltungen unterbrochen. Die Abschaltungen wurden durch einzelne Zellen verursacht. Eine detaillierte Analyse zeigte, dass kleine Druckschwankungen von 400 mbar ausgehend vom Thermoölkühlkreislauf, von der Brenngas- und von der Kathodenluftversorgung sich auch in den anderen Stoffkreisläufen übertrugen. Dies zeigte, dass über die mechanische Verspannung des Stacks und eine gewisse Elastizität in der Einzelzelle die Druckschwankungen übertragen werden konnten. Als Folge solcher Druckverläufe wurden Einbrüche in den gemessenen Zellspannungen bis hin zur Abschaltung beobachtet. Eine Undichtigkeit, zum Beispiel durch Rissbildung in der Membran, konnte zum Übertritt von Kathodengas in den Anodenraum und umgekehrt führen. Dann reduzierte sich das elektrische Potential an den Elektroden. Da auch der stationäre Betrieb durch die Druckdifferenzen beschränkt war, konnte davon ausgegangen werden, dass die MEAs nach drei Jahren Lagerung Schaden genommen haben.

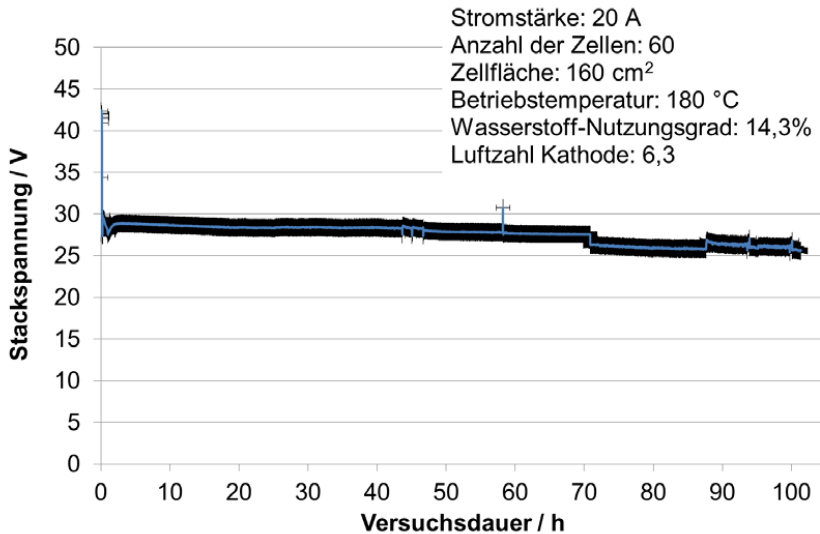


Abbildung 12: Betriebstest eines HT-PEFC Stacks mit Reformat über eine Versuchsdauer von 100 h.

2.4.5 Stand der Technik auf dem Gebiet der HT-PEFC -Systemtechnik

Die Systemerstellung erfolgt in der Regel zunächst an einem relativ voluminösen Laboraufbau, im englischen auch „Brassboard“ oder „Breadboard“-System genannt. Mit den Erfahrungen aus der Brassboard-Erstellung und den daran durchgeführten Experimenten ließen sich die Komponenten Reformer und Shiftstufen optimieren. Seit November 2007 verfügte das Forschungszentrum Jülich über 4 Stacks der Fa. Sartorius à 2,3 kW_e im H₂/Luftbetrieb. Der Test der vorhandenen Stacks sollten in einem sogenannten Brassboard-System erfolgen, welches aus zwei Modulen – einem der Brenngaserzeugung und einem des Brennstoffzellenstacks erfolgen. Dieses Brassboard-System für die Stacks ist in Abbildung 13 (linkes Foto) gezeigt. Im Brennstoffzellenmodul waren drei Stacks der Fa. Sartorius eingebaut. Das Brenngaserzeugungsmodul in Abbildung 13 (rechtes Foto) enthielt nur die Komponenten autothermer Reformer (ATR 8.1) und Shiftreaktor (WGS 3). Die Verdampfungs-Funktion eines Katalytbrenners wurde durch einen externen Dampferzeuger vorgenommen.

Es konnte aber gezeigt werden, dass prinzipiell eine Systemverschaltung von autothermer Reformierung und HT-PEFC funktioniert.

Eine weiterentwickelte Konzeption für die Durchführung der Systemtests stellt die Verwendung von „Packages“ dar. Das „Package“ enthält nur Bauteile des späteren APU-Systems. Diejenigen Bauteile, die zum Test des Systems benötigt werden, sind in einem „Teststandsmodul“ zusammengefasst. „Package“ und „Teststandsmodul“ bilden während der Versuche eine Einheit. Das Modul A war nicht geeignet „Packages“ aufzunehmen.



Abbildung 13: Stackmodul für die Aufnahme von Stacks der Fa. Sartorius Stedim Biotech (links) und Brenngaserzeugungsmodul (rechts) mit den Kernkomponenten ATR 8.1 und WGS 3.

2.5 Themenschwerpunkte des Berichts

Der nun vorliegende Fachbericht befasst sich im Folgenden auf die wissenschaftlich-technischen Kernaufgaben des Forschungszentrums im Projekt **BREZEN**. In Folge der Beendigung der Entwicklungsarbeiten bei Sartorius-Stedim hat das Forschungszentrum die Entwicklung eines integrierten 5 kW_e HT-PEFC Systems im Projekt **BRINKS** übernommen und erfolgreich durchgeführt. An dieser Stelle sei aber auf den Abschlussbericht verwiesen [2].

3. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

3.1 Komponentenentwicklung

3.1.1 Autothermer Reformer

Der autotherme Reformer vom Typ ATR 9.1 verwendet die konstruktiven Merkmale der Reaktoren vom Typ 7 & 8 sowie einige neue, innovative Änderungen. Die Merkmale der ATR Generationen wurden in den Jahren 2004 – 2006 durch Patente abgesichert, siehe Abbildung 14.

- [1] Z. Porš, A. Tschauder, J. Pasel, R. Peters, D. Stolten, *Mischkammer für einen Reformer sowie Verfahren zum Betreiben derselben*, DE 10 2004 055 425, Anmeldetag: 17.11.2004; Offenlegungstag: 24.05.2006; Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 14.06.2007
- [2] Z. Porš, A. Tschauder, R. Peters, J. Pasel, D. Stolten, *Verfahren zum Verdampfen eines flüssigen Kraftstoff sowie eine Mischkammer zur Durchführung dieses Verfahrens*, DE 10 2006 016 912, Anmeldetag: 11.04.2006, Offenlegungstag: 13.12.2007

Im Rahmen des Projektes **BREZEN** wird ausschließlich die Konstruktion des autothermen Reformers vom Typ 9.1 und dessen Bau durchgeführt. Abbildung 15 zeigt den Reformer vom Typ ATR 9.1 (mittlere Spalte), der für die Package-Version 1 verwendet wurde.

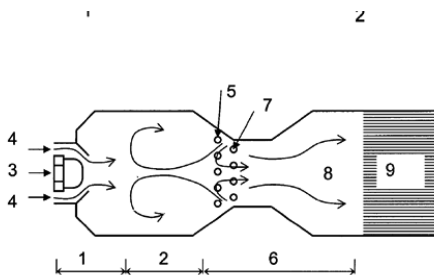


Abbildung 14: Funktionsprinzip des Reformers vom Typ ATR 9 nach der Patentanmeldung vom 11.04.2006.

Durch die Weiterentwicklung der Reformertechnologie im Projekt **BRINKS** wurde die maximale Wasserstoffproduktionsleistung des Reformers auf 28 kW_{th} erhöht. Der Reformer wird für BREZEN mit entschwefeltem JET A-1 getestet. In **BRINKS** wird der ATR 9.2 mit GtL und mit BtL-Diesel versorgt. Der Typ 9.2 wurde in Leichtbauweise konstruiert und gebaut. Die Mischkammer ist nicht wie in den Vorgängerversionen keramisch, sondern metallisch ausgeführt.



ATR 8	ATR 9.1	ATR 9.2
12 kW _{th}	18 kW _{th}	28 kW _{th}
Eigenmittel Jülich	BREZEN	BREZEN/ BRINKS
Diverse Testaufbauten u.a. Brassboard (APAWAGS)	Package 1	Package 2 S-armes JET A-1/ GtL-Kerosin

Abbildung 15: Autotherme Reformer vom Typ ATR 9.1 und 9.2 für das Projekt **BREZEN**.

3.1.2 Wasser-Gas-Shiftreaktor

Der Wasser-Gas-Shiftreaktor vom Typ WGS 3 wurde bereits im Jahre 2005 aus Eigenmitteln des Forschungszentrums entwickelt. Deshalb entspricht seine Leistungsklasse nur einem 5 kW_e System. Der Shiftreaktor wurde für die Projekte **BREZEN** und **BRINKS** für ein 10 kW_e (28 kW_{th}) System hoch skaliert. Abb. 4 zeigt die Typen WGS 3 und WGS 4 im Vergleich. Es war zu erwarten, dass im Package 1, in dem der ATR 9 (18 kW_{th}) mit dem WGS 3 (12 kW_{th}) kombiniert werden, die Leistungsfähigkeit des WGS 3 nicht der Spezifikation mit einer Ausgangskonzentration von 1 Vol.-% entsprechen würde. Die experimentellen Werte sind in den nachfolgenden Berichtsteilen dargestellt. Hiermit kann dann eine Aussage über zukünftige Systemauslegungen getroffen werden.



WGS 3		WGS 4	
12 kW _{th}		28 kW _{th}	
Eigenmittel Jülich		BREZEN/ BRINKS	
Diverse Testaufbauten	Package 1	Package 2	
u.a. Brassboard		S-armes JET A-1/ GtL-Kerosin	
(APAWAGS)			

Abbildung 16: Wasser-Gas-Shiftreaktor vom Typ WGS 3 und 4 für das Projekt **BREZEN**.

3.1.3 Katalytbrenner

Im Brennstoffzellensystem fallen in verschiedenen Betriebszuständen unterschiedliche Abgasströme an. Allen gemeinsam ist ein Restgehalt an brennbaren Gasen, der nicht in die Umwelt abgegeben werden darf. Die emissionsarme Verbrennung wird in einem katalytischen Brenner durchgeführt. Mit der anfallenden Reaktionswärme wird Wasserdampf für das System erzeugt. In einer ersten Analyse wurden die Aufgaben, die der Katalytbrenner zu erfüllen hat, und die eines zusätzlichen Startbrenners definiert:

- Der *Katalytbrenner* übernimmt die Aufgabe der emissionsarmen Verbrennung und
- der Wasserdampferzeugung im Normalbetrieb;
- der *Startbrenner* muss Kerosin und Produktgas in der Startphase verbrennen, um möglichst große Mengen an Heizgasen zu erzeugen.
- Eine Zusatzfunktion könnte für diesen Brenner die Bereitstellung von zusätzlichen Inertgasmengen für die Tankinertisierung im Normalbetrieb sein.

Die Auslegung des Katalytbrenners erfolgte über die Umsatzcharakteristik der Methanumsetzung. Es wurde bei der Konstruktion von einer Raumgeschwindigkeit von 20000 m³_N/m³_{Kat}/h ausgegangen. Es musste geprüft werden, in wie weit beide Brenner ähnliche Konstruktionsmerkmale aufweisen können, um Kosten zu reduzieren. In verschiedenen Projekten werden die Merkmale des Brenners analysiert und entsprechend den Zielen optimiert:

Projekt BREZEN

Teilprojekt Kerosinaufbereitung

- Im Projekt **BATI** war die Fähigkeit des Produktgases des Brenners zur Tankinertisierung zu maximieren;
- Im Projekt **ADELHEID (Landesförderung NRW)** war die Startzeit des Systems – eventuell über einen zusätzlichen Startbrenner zu verkürzen.
- Im Projekt **BREZEN** war die Funktionsfähigkeit des Katalytbrenners im Hinblick auf die Emissionen und die Wasserdampferzeugung hervorzuheben.

Abbildung 17 zeigt die wesentlichen Bauteile des Brenners vor dem Katalysatoreinbau und der Endmontage.

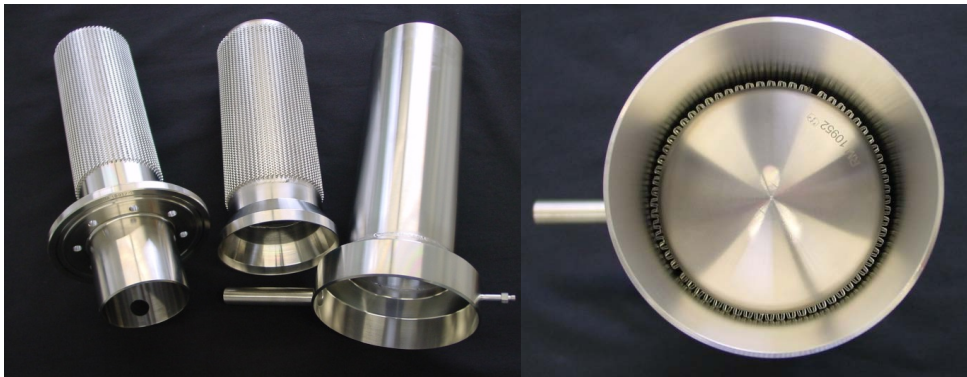


Abbildung 17: Bauteile des Katalytbrenners (**BATI**) vor der Endmontage.

Der Einbau von Turbulenzstrukturen sorgt für eine intensive Durchmischung der Gasströmung und für einen besseren Wärmeübergang, da die bei laminarer Strömung auftretenden Grenzschichten aufgebrochen werden. Die Turbulenzstrukturen wurden auf die äußeren Zylinderoberflächen geheftet. Zwischen dem Hüllkörper bildet sich ein ringförmiger Spalt aus, durch den das Wasserdampf/ Wasser-Gemisch strömen soll. Das Wasser wird zur Verdampfung auf die heiße Oberfläche des Brennerraums gespritzt (siehe rechtes Foto in Abbildung 17).

Die konstruktiven Arbeiten werden durch umfangreiche Simulationen auf dem Jülicher Supercomputer unterstützt. Abbildung 18 zeigt die Tropfenverteilung in der Verdampferkammer des Katalytbrenners. Die Aufenthaltsdauer der Tropfen in der Verdampferkammer ist durch verschiedene Farben gekennzeichnet: Von kurz (dunkelblau) bis lange (rot). In der Basisversion (Abbildung 18 – links) fällt auf, dass die Tropfen lange in der Verdampferkammer bleiben und zudem vom seitlichen Auslass zurück in den Eingangsbereich strömen. Verschiedene Maßnahmen, die dem entgegen wirken können, sind konstruktiv umgesetzt worden und müssen experimentell verifiziert werden.

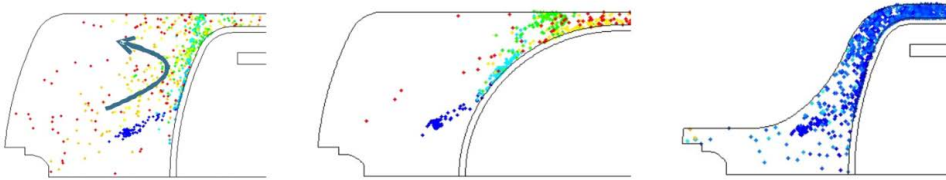


Abbildung 18: Tropfenverhalten in verschiedenen Bauarten der Verdampfungskammer für Wasser im Katalytbrenner.



CAB 2.1	CAB 2.3	CAB 3
18 kW _{th}	18 kW _{th}	28 kW _{th}
BATI	BREZEN	BREZEN/ BRINKS
Diverse Testaufbauten	Package 1	Package 2
		S-armes JET A-1/ BtL

Abbildung 19: Katalytbrenner CAB der Versionen 2.1, 2.3 und 3.

In Abbildung 19 sind die verschiedenen Katalytbrennertypen nochmals zusammengefasst. Der Katalytbrenner vom Typ 3 wurde wie der WGS 4 auf 28 kW_{th} hoch skaliert.

3.2 Experimentelle Erprobung

3.2.1 Laborinfrastruktur und Tanklager

Der Umbau der Laborinfrastruktur dauerte durch diverse Fehlplanungen deutlich länger als vorgesehen. Hierdurch hatte sich der Versuchsbetrieb bei der Systementwicklung erheblich verzögert. Zu den Baumaßnahmen zählten der Umbau der Versorgungsleitungen, der Aufbau von zwangsdurchlüfteten Versuchsboxen zum Test von Komponenten und Systemen und der Bau eines neuen Tanklagers mit Tank-Kapazitäten von 25 m³, 2 x 2 m³, 5 x 1,3 m³ und einem Fasslager für ca. 96 200 l Fässer für verschiedene Mitteldestillatsorten. Diese Umbauten erlauben auch Tests mit entzündlichen Kraftstoffen wie Kerosin.

Nach der Fertigstellung der Laborinfrastruktur im Spätsommer 2010 konnte der experimentelle Betrieb wieder aufgenommen werden. Neben dem Tanklager stehen seit dem vier Testboxen zur Verfügung, in denen ein Brennstoffzellensystem bestehend aus HT-PEFC und Brenngaserzeugung, ein Brenngaserzeugungssystem und zwei Komponenten getestet werden können. Die Komponenten, Subsysteme und Systeme werden in Module integriert, in die Boxen geschoben, dort verschaltet und getestet. Das Konzept ist in Abbildung 21 noch detaillierter dargestellt.

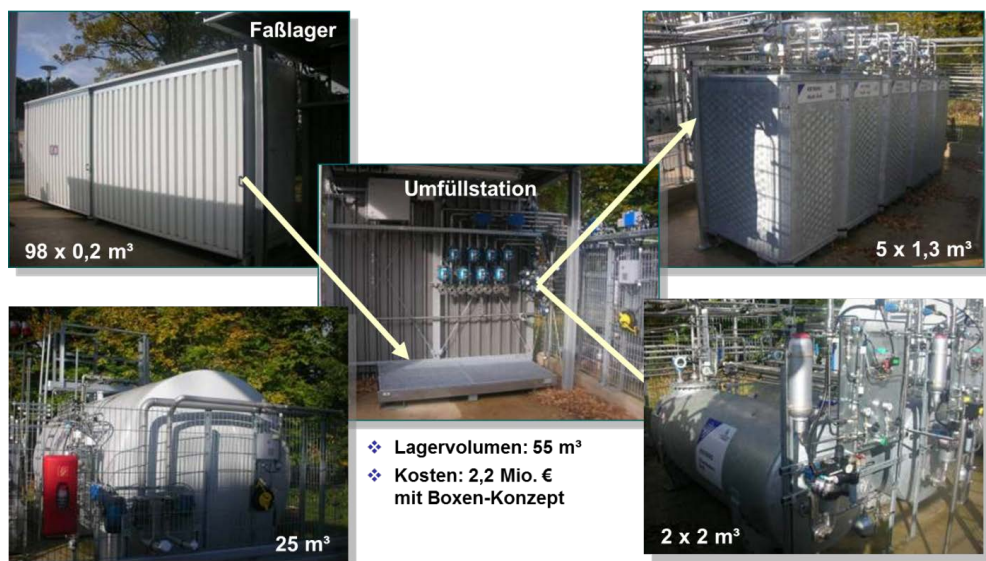


Abbildung 20: Technische Daten des Tanklagers und Fotografien der einzelnen Bereiche.



Abbildung 21: Technische Merkmale des am IEK-3 entwickelten Boxenkonzeptes

3.2.2 Autotherme Reformierung

3.2.2.1 Betriebsverhalten ATR 9.1

Für die experimentellen Untersuchungen wird am IEK-3 die Methodik der statistischen Versuchsplanung angewandt. Eine Messreihe besteht zum Beispiel bei einer Variation von drei Parametern aus 8 Messpunkten – mit jeweils Minimal- und Maximalwert für drei Parameter – und einem Kontrollwert im Mittelpunkt der Parametervariationen. Abbildung 22 zeigt eine dreidimensionale Darstellung der Lage der gewählten Versuchspunkte. Der Mittelpunktversuch wird zum einen dreimal wiederholt und dient damit zur Bestimmung der Wiederholgenauigkeit. Zum anderen wird geprüft, ob die angenommene Linearität im „Würfel“, der durch die Wahl der Versuchsparameter aufgespannt wird, tatsächlich zutrifft.

2³-Versuchsplan: 3 Parameter auf 2 Stufen
 $y = a + b \cdot x_1 + c \cdot x_2 + d \cdot x_3 + e \cdot x_1 \cdot x_2 + f \cdot x_1 \cdot x_3 + g \cdot x_2 \cdot x_3$

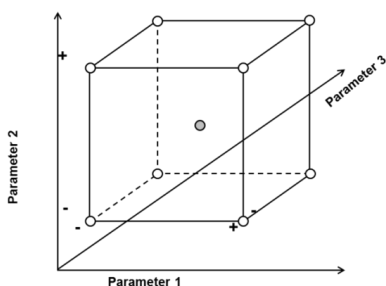


Abbildung 22: Mögliche Lage der Versuchsparameter bei der statistischen Versuchsplanung.

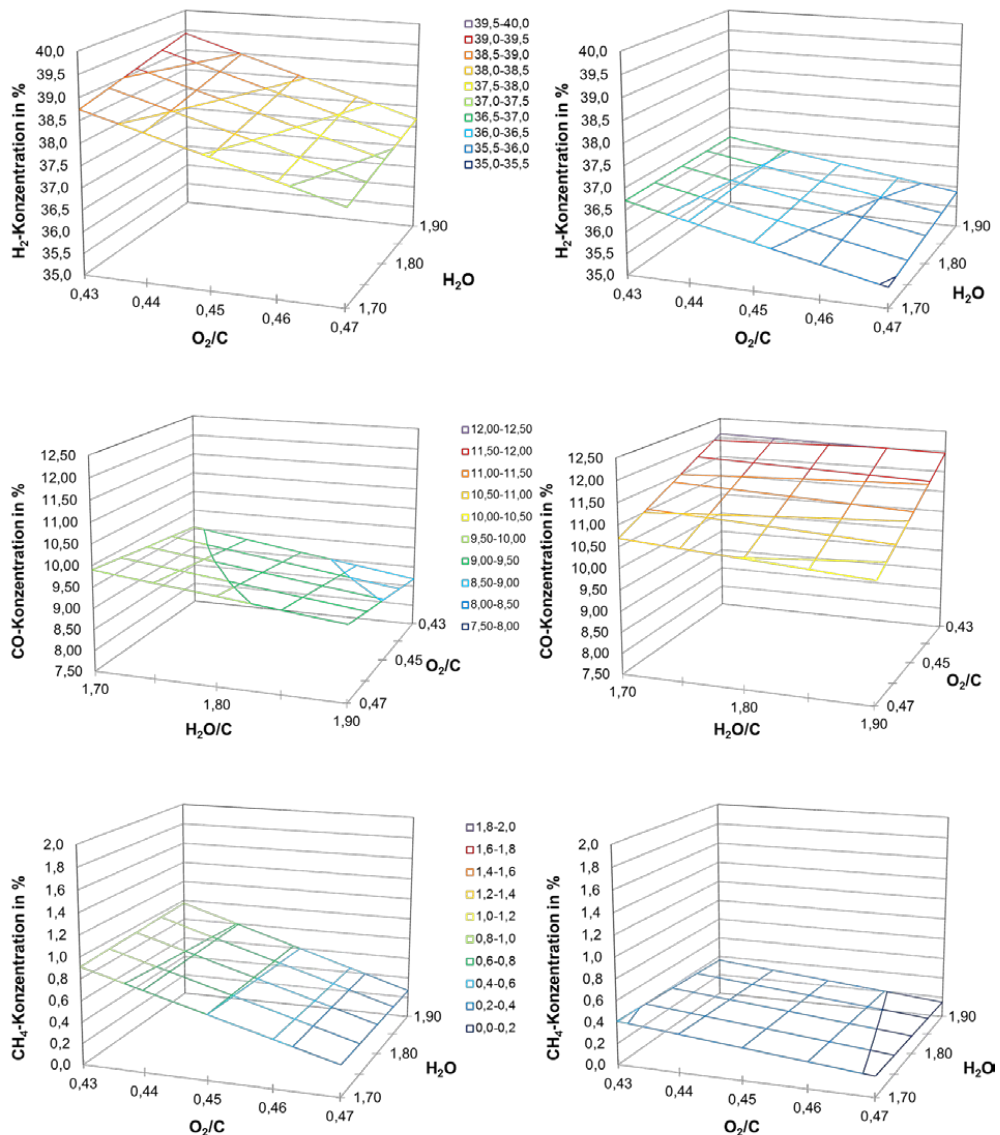


Abbildung 23: Vergleich zwischen der Produktgaszusammensetzung für den Betrieb des Reformertypen ATR 9.1 mit GtL-Kerosin (linke Spalte) und HC-Kerosin bei Vollast. GtL: Gas-to-liquid; HC: Hydrocracker.

Abbildung 23 zeigt einen Vergleich zwischen der Produktgaszusammensetzung für den Betrieb des Reformertypen 9.1 mit GtL-Kerosin (linke Spalte) und mit HC-Kerosin (rechte Spalte) beim Betrieb bei Vollast. Die Zusammensetzung des Produktgases zeigt zunächst Unterschiede im Wasserstoff- und im Kohlenmonoxid-Gehalt zwischen GtL- und HC-Kerosin auf. Bei GtL-Kerosin ist der Wasserstoffgehalt um bis zu 2,5 Vol.-% höher und für

Kohlenmonoxid bis zu 2,5 Vol.-% niedriger. Dies ist in der Zusammensetzung des Kraftstoffs begründet. GtL-Kerosin entspricht einem Gemisch von Alkanen mit einem typischen Verhältnis von $H:C = (2n + 2) : n$; HC-Kerosin einem Verhältnis von $H:C \sim 2$. Typische Ersatzkraftstoffe wären $C_{12}H_{26}$ bzw. $C_{12}H_{24}$. HC-Kerosin besteht aber nicht – wie das $H:C$ -Verhältnis vermuten lässt aus Olefinen, sondern dieses Verhältnis ergibt sich durch Mischung von Aromaten und Alkanen. Würde einem Alkan wie Dekan ($C_{10}H_{22}$) ein Monoaromat gleicher Kohlenstoffanzahl wie 1-Hexylbenzol ($C_{12}H_{18}$) im Verhältnis 3:1 zugemischt, ergibt sich eine Modells substanz $C_{12}H_{24}$. In der Tat enthält Kerosin einen Aromatengehalt zwischen 20 – 25 Vol.-%.

Es ist ein ähnliches Betriebsverhalten bezüglich der Abhängigkeiten des Wasserstoff- und des Kohlenmonoxidgehalts von den Betriebsparametern O_2/C , H_2O/C und \dot{m}_{Diesel} zu erkennen, wobei auch deutliche Unterschiede sichtbar sind. Generell sind folgende Tendenzen zu benennen:

- Mit steigendem O_2/C -Verhältnis sinkt bei beiden Kraftstoffen der Wasserstoffgehalt. Der Methangehalt nimmt deutlich ab, während der von Kohlenmonoxid bei GtL-Kerosin leicht zunimmt. Für HC-Kerosin stellt sich mit höherem O_2/C -Verhältnis hingegen eine Reduktion des CO-Gehaltes ein. Im Bereich geringer $O_2:C$ -Verhältnisse ist der CO-Gehalt für HC-Kerosin deutlich höher als bei höherer Sauerstoffzufuhr. Im Gegenzug ist die Abhängigkeit des Wasserstoffgehalts vom $O_2:C$ -Verhältnis bei HC-Kerosin gegenüber der bei GtL-Kerosin deutlich geringer. In Folge dessen steigt der H_2 -Gehalt mit fallendem $O_2:C$ -Verhältnis nur leicht an. Insgesamt ist beim Betrieb mit HC-Kerosin bei niedrigem $O_2:C$ -Verhältnis die Wassergas-Shiftaktivität gegenüber den Messungen mit GtL-Kerosin verringert. Die Methankonzentrationen im Produktgas zeigen bei beiden Kraftstoffen ähnliche Tendenzen auf, die Maximalwerte sind aber mit bis zu 1,0 Vol.-% CH_4 bei GtL-Kerosin gegenüber 0,4 Vol.-% bei HC-Kerosin deutlich höher. Die Produktgaszusammensetzung ist in allen Versuchspunkten stark vom chemischen Gleichgewicht und damit von der Temperatur bestimmt. Höhere Temperaturen führen zu steigenden Kohlenmonoxid- und sinkenden Methankonzentrationen.
- Das H_2O/C -Verhältnis hat dabei nur wenig Einfluss. Mit steigendem H_2O/C -Verhältnis steigt die Wasserstoffkonzentration, während die von Kohlenmonoxid sinkt. Dies ist zum einen durch das Gleichgewicht bedingt. Zum anderen wird ein Teil des Wasserstoffs aus dem Zerfall des Wasserdampfs in den ablaufenden chemischen Reaktionen gewonnen.

Eine genauere Analyse der Gaszusammensetzung des Produktgases sollte an Hand der Temperaturen am Gaseintritt in den Katalysator (nach 5 mm) und am Katalysatoraustritt (215 mm) erfolgen. Abbildung 24 zeigt das Ergebnis der Messungen für den Reaktortypen 9.1 beim Betrieb mit GtL- und HC-Kerosin. Es sind Temperaturen zwischen 900 °C und 1000 °C im oberen Bereich des Monolithen zu erwarten. Am Ende des Katalysators liegen die Temperaturen bei 580 °C und 725 °C. Die Unterschiede zwischen den Kraftstofftypen sind nur gering und betragen bei genauerer Betrachtung der Temperaturdaten ca. 10 K.

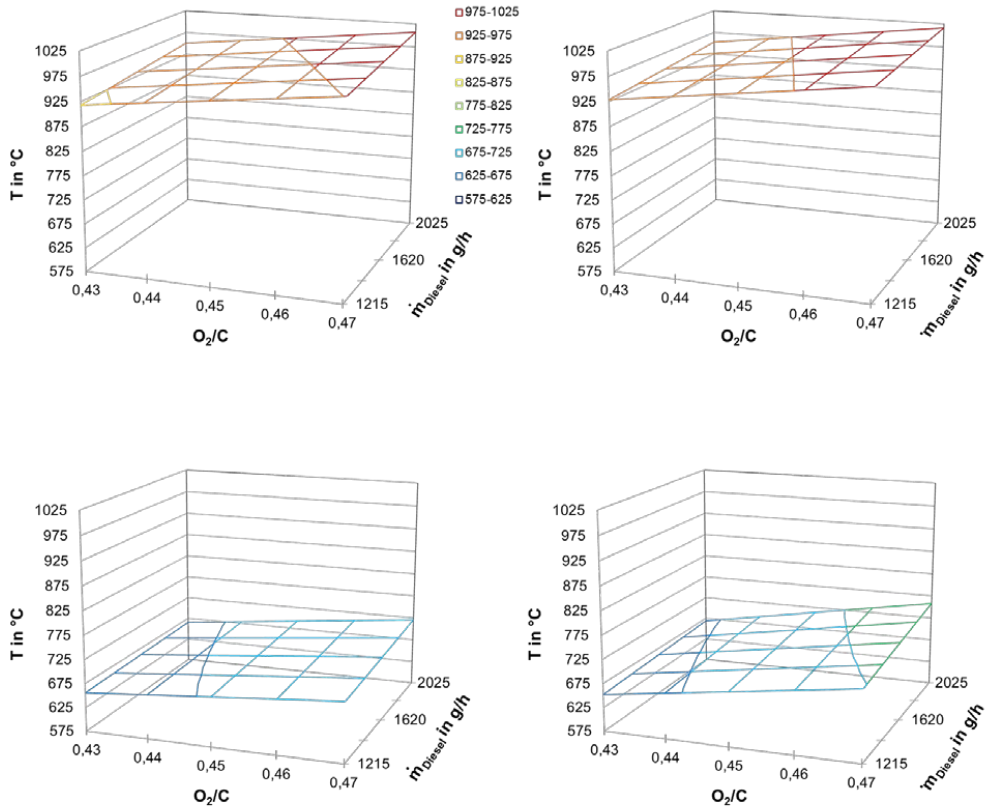


Abbildung 24: Vergleich der Betriebstemperaturen im Eintritt (5 mm) und am Ende des Katalysators (210 mm) beim Betrieb des autothermen Reformers vom Typen ATR 9.1 mit GtL-Kerosin (linke Spalte) und HC-Kerosin bei $H_2O:C = 1,9$. GtL: Gas-to-liquid; HC: Hydrocracker.

Die Bestimmung des Restgehalts an organischen Stoffen erfolgte über verschiedene Messmethoden. Aufgrund der Anforderungen der Analysemethoden an die Messsubstanz muss das Produktgas gekühlt und entstehendes Kondensat vom abgekühlten Gas getrennt werden. Restkohlenwasserstoffe treten hierdurch in der Gasphase und als Flüssigkeit auf. Da sich Kraftstoffe wie Diesel und Wasser nicht mischen, ist bei niedrigen Umsätzen mit einer Mischungslücke und dem Auftreten zweier flüssiger Phasen zu rechnen. Dabei unterscheiden die Restkohlenwasserstoffe in den einzelnen Phasen in ihrer summarischen Zusammensetzung, d.h. in C_qH_p , C_sH_r und C_lH_k .

$$\dot{m}_{C_nH_m}^{Rest} = \dot{m}_{C_qH_p}^{Gas} + \dot{m}_{C_sH_r}^{aq} + \dot{m}_{C_lH_k}^{org} \quad (1)$$

In der Gasphase wird eine Kopplung aus Gaschromatographie und Massenspektroskopie verwendet. Damit können theoretisch Restkohlenwasserstoffe von C_2 bis C_{12} quantifiziert werden. Da das verwendete Gerät nicht mit feuchtem Gas betrieben werden kann, erfolgt eine Kühlung auf ca. 7 °C und eine sich anschließende Kondensation des Exzeßwassers. Auf Grund des Dampfdruckverhaltens werden auch höhere Kohlenwasserstoffe auskondensieren. Dodekan ($C_{12}H_{26}$) lässt sich bis zu 34 ppmV in der Gasphase bei 7,5 °C lösen, oberhalb dieser Grenzkonzentration entsteht flüssiges Dodekan. Bei Tetradekan ($C_{14}H_{30}$) beträgt die Grenzkonzentration nur 3 ppmV [11]. Kohlenwasserstoffe lösen sich aber auch begrenzt in wässrigen Lösungen. Im Allgemeinen lösen sich die Stoffklassen der Alkane, Alkene und Naphthene nur sehr schlecht in Wasser. Sie gelten als wasserunlöslich. Aromaten sind zwar mit höherer Konzentration löslich, sind aber auf Werte bis zu 1700 ppmw beschränkt. Organische Säuren wie Ameisensäure und Essigsäure oder Lösungsmittel wie Aceton können gut in Wasser gelöst werden. Es gilt aber die Regel, dass je länger die Kohlenstoffkette an einem gutlöslichen organischen Rest (Säure-, Keton- oder Aldehydgruppe) wird, desto schwächer ist die Löslichkeit in Wasser. Eine thermodynamische Bestimmungsmethode ist der UNIFAC-Ansatz, der in einem Buchbeitrag zur Bestimmung von Mischungslücken verwendet wurde [11]. Eine flüssige organische Phase ist aufgrund des Dichteunterschieds zu Wasser durch eine Schlierenbildung im aufgefangenen Kondensat recht gut erkennbar. Das Wasser wird über eine Messung der organischen Restkohlenwasserstoffe (*Total Organic Carbon*; TOC) analysiert.

Damit ergibt sich die Bestimmung der Restmengen an Kohlenwasserstoff im heißen Produktgas des Reformers aus den Messwerten $y_{C_qH_p}$, \dot{V}_{Dry} , $\dot{m}_{C_sH_r}$ und TOC.

$$\dot{n}_C^{Rest} = \sum_{q=1}^{12} q \cdot y_{C_qH_p} \frac{p \cdot \dot{V}_{Dry}}{R \cdot T} + \frac{s \cdot \dot{m}_{C_sH_r}}{M_{C_sH_r}} + \frac{TOC}{M_C} \cdot \frac{\dot{m}_{H_2O}^{aq}}{\rho_{H_2O}} \quad (2)$$

Für die Messungen in **BREZEN** sind die Gasanalysen ($y_{C_qH_p}$, \dot{V}_{Dry}) und der TOC-Wert relevant. Es wurde keine organische flüssige Phase beobachtet.

Abbildung 25 zeigt die gemessenen TOC-Werte im Exzeßwasser des Reformers 9.1 beim Betrieb mit GtL-Kerosin bei einem H_2O/C -Verhältnis von 1,9. Die TOC-Werte liegen zwischen 1,1-1,4 mg TOC/l. Die Werte bewegen sich am unteren Messbereich der Analyseverfahren von 0,5 – 1 mg TOC/l. Beim Betrieb des Reformers 9.1 mit HC-Kerosin sind die TOC-Werte erhöht und liegen im Bereich 2 – 22 mg TOC/l. Niedrige Werte ergeben sich für größere Belastungen und höhere O_2/C -Verhältnisse. Messungen von Restkohlenwasserstoffen in der Gasphase wurden zu damaligen Zeitpunkt nicht durchgeführt.

Die Bewertung der TOC-Daten erfolgt zusammen mit den Langzeit-Messungen des Reaktors ATR 9.2.

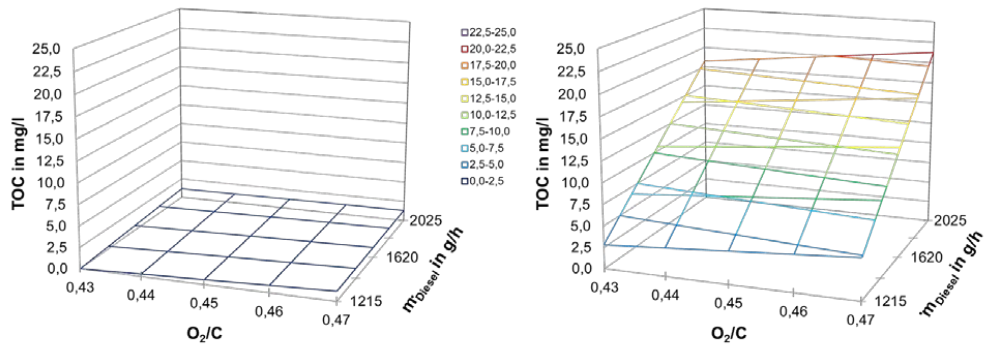


Abbildung 25: Vergleich der TOC-Werte beim Betrieb des autothermen Reformers vom Typen ATR 9.1 mit GtL-Kerosin (linke Spalte) und HC-Kerosin bei $H_2O:C = 1,9$. GtL: Gas-to-liquid; HC: Hydrocracker.

3.2.2.2 Langzeitstabilität ATR 9.1

In 2010 wurde mit einem Reformer vom Typ 9.1 ein Langzeitexperiment über 500 h unter Nutzung von HC-Kerosin im Umfeld einer neuen Infrastruktur (siehe Abbildung 20 und Abbildung 21) durchgeführt. Die Untersuchung diente zur Reproduktion eines 2000 h-Experiments aus dem Jahr 2007 mit einem ATR Typ 8V1 [9]. Die Experimente unterliegen einer ähnlichen Degradationsrate der Wassergas-Shiftreaktion im Reformer.

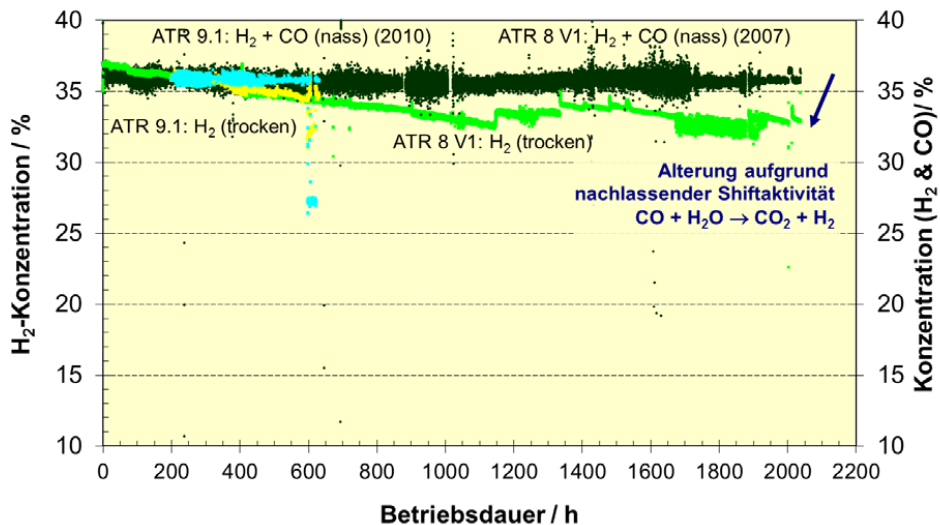


Abbildung 26: Langzeitexperiment über 500 Betriebsdauern mit dem Reformer vom Typ 9.1 mit entschwefeltem HC-Kerosin.

3.2.2.3 Langzeitstabilität ATR 9.2

Im Rahmen des Projektes BRINKS wurde der Reaktor vom Typ 9.2 zunächst 5000 h mit GTL-Kerosin betrieben. Es folgten weitere 5000 h mit BtL-Diesel [12]. Abbildung 27 zeigt die Produktgaszusammensetzung über diesen Zeitraum. Der Wasserstoffgehalt liegt bei ca. 37 – 38 Vol.-% und ist nahezu konstant. In den letzten 500 Stunden stieg der Gehalt an CO stufenförmig leicht an, der von Kohlendioxid fiel in gleichem Masse leicht ab.

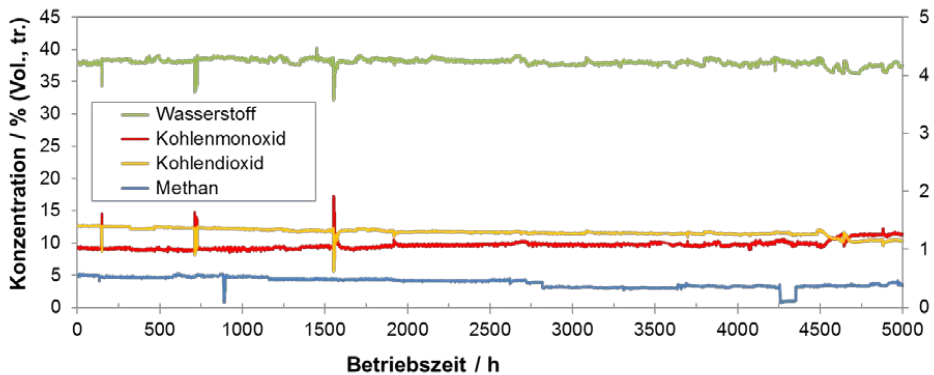


Abbildung 27: Langzeitexperiment über 5000 Betriebsstunden mit dem Reformer vom Typ 9.2 mit GTL-Kerosin. $\text{H}_2\text{O}:\text{C} = 1,9$; $\text{O}_2:\text{C} = 0,47$.

Abbildung 28 zeigt die gemessenen TOC-Werte, die sich in einem Bereich zwischen 15 – 22 mg/l bewegen. Es ist über 5000 Betriebsstunden nur eine leichte Erhöhung zu beobachten. Wesentliche Komponenten in der wässrigen Phase sind Essigsäure, Aceton und Butanon. Im nachfolgenden Absatz wird erläutert in welchem Maße dieser zum Kraftstoffumsatz beitragen.

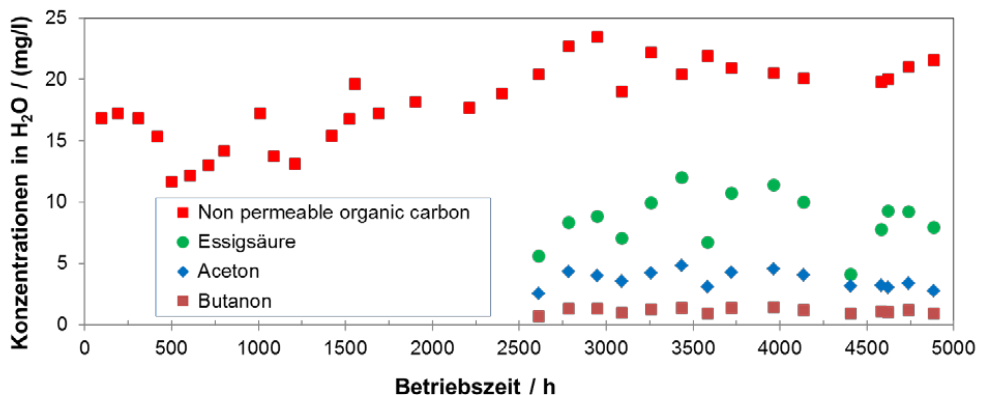


Abbildung 28: Langzeitexperiment über 5000 Betriebsstunden mit dem Reformer vom Typ 9.2. $\text{H}_2\text{O}:\text{C} = 1,9$; $\text{O}_2:\text{C} = 0,47$.

3.2.2.4 Spurenbestimmung von Kohlenwasserstoffen im Reformat

Während des in Abbildung 27 dargestellten Langzeitexperiments eines autothermen Reformers vom Typ ATR 9.2 über 5000 h mit GtL-Kerosin waren in den ersten 4800 Betriebsstunden keine Restkohlenwasserstoffe im Produktgas mit der GC-MS-Kopplung zu bestimmen. Für die weiteren Analysen ergibt sich hieraus nach Gl.(3) eine Restmasse Kohlenwasserstoff von

$$\dot{m}_{C_nH_m}^{Rest} = \dot{m}_{C_sH_r}^{aq} \quad (3)$$

Der Umsatz berechnet sich dann folglich zu:

$$\zeta_C = \frac{TOC}{M_C} \cdot \frac{\dot{m}_{H_2O}^{aq}}{\rho_{H_2O}} \cdot \frac{M_{C_nH_m}}{n \cdot \dot{m}_{C_nH_m}} \quad (4)$$

Auf diese Weise wurden in einigen Veröffentlichungen Umsatzwerte unter Bezug auf den TOC-Wert angegeben [4]. Es gilt dabei zu beachten, dass zwischen den Methoden NPOC, TOC und TC unterschieden werden muss. Die englische Definition gibt Aufschluss über deren Bedeutung. TC ist Total Carbon, also auch in Wasser gelöstes CO₂ wird gemessen. TOC – Total Organic Carbon – bezieht allen organische Kohlenstoff ein. NPOC – Non-Permeable Organ Carbon – umfasst alle nicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe und deren darin enthaltenen Kohlenstoff. Es wird bewusst ausgegast und anschließend ein NPOC-Wert gemessen. Benzol würde demnach bis zum Phasengleichgewicht ausgasen, bei Austausch des Spülgases bis Ende des Spülvorgangs. Daher werden niedrigere NPOC-Werte erwartet als TOC-Werte. Als Abschätzung für ältere Messungen, die nicht eigenständig durchgeführt wurden ist in Gl.(4) der TOC-Wert mit TOC ≈ NPOC zu ersetzen, da die genaue Methodik nicht mehr identifiziert werden kann.

Die Auswertmethodik ist von Samsun und Peters umfangreich erläutert worden [11]. Ergänzend hierzu zeigt Abbildung 29 die Restanteile Kohlenstoff in Abhängigkeit von den Messwerten in der Gasphase und vom TOC-Wert in der flüssigen wässrigen Phase. Das Auftreten einer organischen flüssigen Phase wird bei sehr hohen Umsätzen ausgeschlossen und deshalb hier nicht betrachtet. Als mögliches gasförmiges Nebenprodukt wird bewusst Ethen, C₂H₄ gewählt. Die Auswahl wird später erläutert. Bei einem Messwert von 10 ppm C₂H₄ werden 100 · 10⁻⁶ Anteile des eingesetzten Kohlenwasserstoffs nicht in das gewünschte Produktgas umgewandelt. Der Vergleich der Messwerte 1 ppmV C₂H₄ und 1 mg/l zeigt mit 10 · 10⁻⁶ und 1 · 10⁻⁶ eine 5-fach höhere Auswirkung der Gasphase. Es ist zu beachten, der organische Kohlenwasserstoffrest der Flüssigphase summarisch und der der Gasphase über die Bestimmung einzelner Gaskomponenten erfolgt. Der Anteil in der Gasphase kann hierdurch höher sein als er durch den Ethen-Gehalt bestimmt wird. In Abbildung 29 ist daher ein Bereich mit Ethen-Äquivalenten bis zu 4 ppmV eingetragen. Die Bestimmung der Restmengen an Kohlenwasserstoffen erfordert daher eine definierte Messgenauigkeit. Der TOC-Wert hat einen Schwellwert von 0,5 mg/ l. Zieht man das reine GC-Signal heran sind viele Peaks erst oberhalb von 10 ppmV im GC-Signal exakt zu bestimmen. Mit anderen

Methoden wie der FTIR liegt dieser Schwellwert zwischen 30 – 100 ppmV. Abbildung 29 zeigt, dass die Umsatzdarstellung in einem Achsenbereich von 90 – 100 % schon einen nahezu vollständigen Umsatz darstellt. Dies wird so in vielen Veröffentlichungen ohne genauere Angaben zu den Analysegenauigkeiten bzw. zu deren Grenzen gehandhabt.

Unter Einbeziehung der Spektren des Massenspektrometers lassen sich die Signale für einzelne Komponenten sehr gut herausfiltern. Abbildung 30 gibt einen Eindruck über die Signalform und die Signalhöhe für einzelne Substanzen. Die Peaks sind noch als solche klar zu identifizieren. Ihr zackiges Aussehen ist in der speziellen Methodik begründet. Es werden individuelle Regeln festgelegt: bei Benzol wird z.B. nur das Signal auf der Molmasse 78 g/mol berücksichtigt, bei Ethan und Ethen wird die Summe der Molmassen 26-28 g/mol aufaddiert. Dies muss natürlich bei der Kalibrierung berücksichtigt werden. Wird bei Ethan die eigentlich Molmasse von 30 g/mol mit einbezogen, führt das Grundrauschsignal zu einer Verschiebung der Grundlinie und das Signal kann nicht mehr gut integriert werden. Die Peaks in Abbildung 30 sind für C₃-C₆ Konzentrationen im sub-ppmV Bereich aus einzelnen Messreihen selektiert worden. Ethan und Ethen lassen sich wesentlich schlechter bestimmen als Propen, Buten, Penten, Hexen und Benzol. Gut erkennbare Peakformen liegen noch bei Werten von 2,0 ppmV Ethen und 3,8 ppmV Ethan vor. Die Untergrenze zur Bestimmung beider Substanzen liegt zum Teil bei ca. 1 ppmV – dies hängt aber von der Peakform ab.

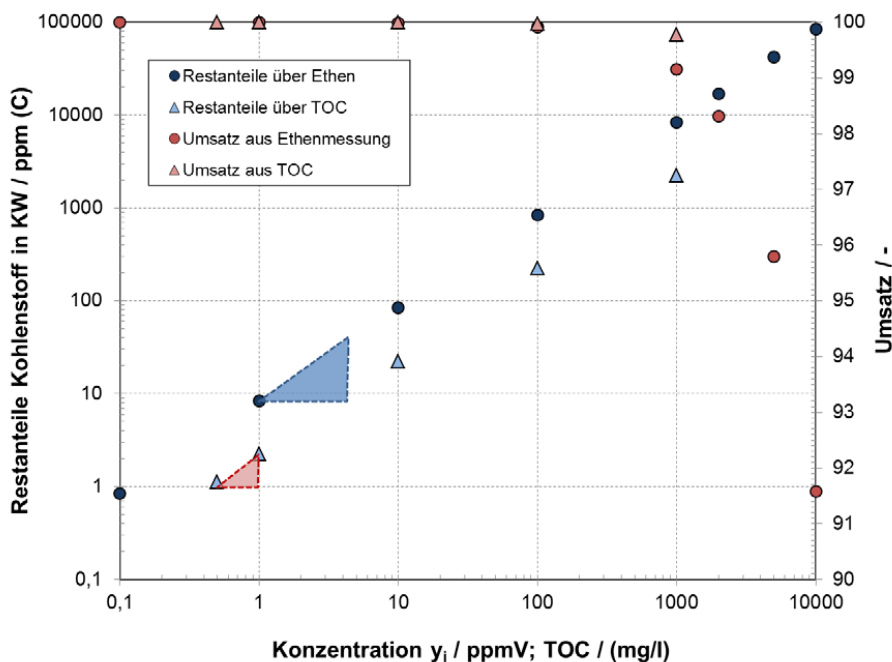


Abbildung 29: Auswirkung der Restgasanteile im trockenen Produktgas und im auskondensierten Restwasser auf den Kohlenstoff-Umsatz des Kraftstoffs.

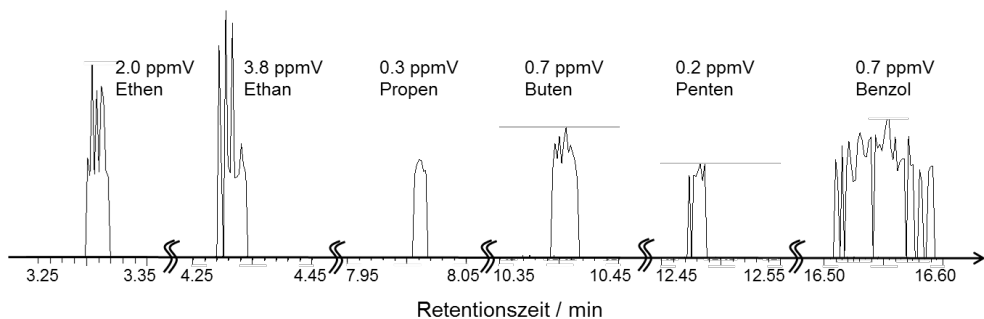


Abbildung 30: Peakformen für verschiedene Substanzen an der Bestimmungsgrenze der GC-MS Analyse unter Anwendung modifizierter Auswertemethoden.

Treten restliche Kohlenwasserstoffe erstmals im Produktgas auf, so liegen nicht alle Peaks zum gleichen Zeitpunkt – d.h. bei der gleichen Messung – an der Bestimmungsgrenze vor. An Hand der Analyse von Produktgasen, die einen höheren Anteil von Restkohlenwasserstoffen mit mehreren hundert ppmV aufweisen, ist bekannt:

- Höhere Olefine treten in der Reihenfolge Propen, Butene, Pentene und Hexene auf; Butene oft in einem Bereich von 20 – 40 % bezogen auf die Menge an Propen, und 10 – 20 % bei Pentenen.
- Ethan ist in deutlich höheren Konzentrationen vorhanden als Propan;
- Alkane sind in deutlich geringeren Konzentrationen vorhanden wie die Alkene gleicher Kettenlänge, wie z.B. Ethan < Ethen und Propan < Propen.
- Benzol ist im Produktgas aromatenhaltiger Einsatzstoffe stärker vorhanden.
- Treten die Restmengen im Produktgas erstmals auf, sind die Peaks zunächst bei Ethen und/ oder Propen und/ oder Benzol zu identifizieren.

Abbildung 31 zeigt einen Ausschnitt einer GC-MS Analyse (Ausschnitte 4,18-4,28 min & 16,22-16,48 min) des Produktgases aufgenommen bei einem Langzeitexperiment nach 4885 Betriebsstunden mit dem Reformer vom Typ 9.2 unter Nutzung von GtL-Kerosin. $H_2O:C = 1,9$; $O_2:C = 0,47$. Abbildung 32 bezieht sich auf eine Messung ca. 1 Woche später nach 5000 Betriebsstunden unter konstanten Reaktionsbedingungen. Die Werte nach 5000 h sind gegenüber 4885 h wieder etwas geringer. Ethen lässt sich mit 1,6 ppmV nur bei 4885 h bestimmen, bei 5000 h ist ein Peak sichtbar, aber weit unter der Nachweisgrenze, die an Hand anderer Messreihen mit ca. 1 ppmV abgeschätzt werden kann. Auch Benzol ist mit 400 ppbV bei 4885 h in höheren Konzentrationen vorhanden als mit 250 ppbV bei 5000 h. Beide Peaks liegen knapp unter der Nachweisgrenze von 650 ppbV. Ein Peak dieser Konzentration weist deutliche Spitzen auf, ist aber im Gegensatz zu niedrigeren Konzentrationen nicht immer wieder unterbrochen. Propen war bei diesen Messungen nicht zu detektieren. Der TOC-Wert in der wässrigen Phase lag bei 5000 Betriebsstunden bei 20 mg/l.

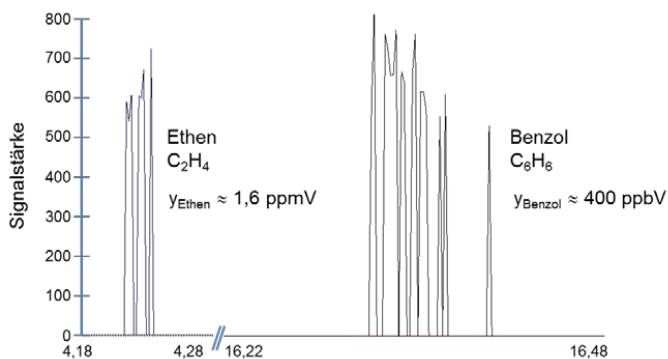


Abbildung 31: GC-MS Analyse (Ausschnitte 4,18-4,28 min & 16,22-16,48 min) des Produktgases aufgenommen bei einem Langzeitexperiment nach 4885 Betriebsstunden mit dem Reformer vom Typ 9.2 unter Nutzung von GtL-Kerosin. $H_2O:C = 1,9$; $O_2:C = 0,47$.

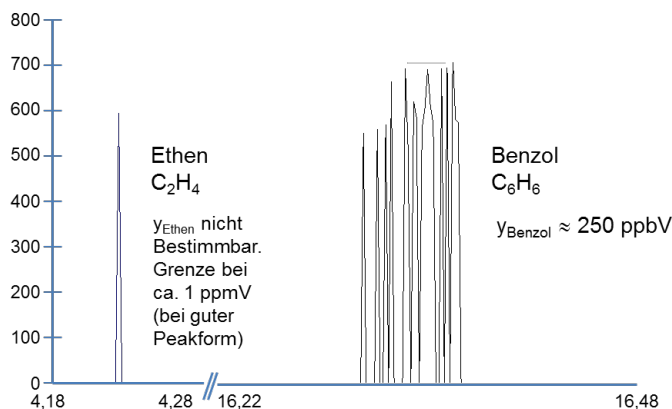


Abbildung 32: GC-MS Analyse (Ausschnitte 4,18-4,28 min & 16,22-16,48 min) des Produktgases aufgenommen bei einem Langzeitexperiment nach 5000 Betriebsstunden mit dem Reformer vom Typ 9.2 unter Nutzung von GtL-Kerosin. $H_2O:C = 1,9$; $O_2:C = 0,47$.

Nach Abbildung 29 ergibt sich, dass 45 ppm des eingesetzten Kohlenstoffs im Kraftstoff in Form von Resten im Produktgas verbleiben. Dies entspricht einem Ethengehalt oder Ethenequivalent von 5 ppmV. In diesen Untersuchungen war der Restkohlenwasserstoff in der wässrigen Phase dominant. Wie kann der Umsatz nun berechnet werden. Wird nur die gemessene Konzentration in der flüssigen Phase mit einbezogen, errechnen sich sehr hohe Umsatzwerte deutlich höher als 99,999 % [9-11]. Es wird dann vorausgesetzt, dass die Gasphase keine Restkohlenwasserstoffe enthält. Für eine solche Aussage muss die Genauigkeit der Gasphasenmessungen der der Bestimmung des TOC-Wertes entsprechen. Der Bestimmungsgrenze für TOC mit 0,5 – 1,0 mg/l folgt dann zunächst ein Kohlenstoffanteil

von 1 – 2 ppmC (bezogen auf C im Einsatzkraftstoff) und schließlich eine summarische Konzentration von 100 - 250 ppbV Ethen-äquivalent.

Um die Umsatzberechnungen besser einschätzen zu können, wurden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Dabei werden alle gemessenen Größen aus der Umsatzberechnung nach

$$\zeta_C = \left(\sum_{q=1}^{12} q \cdot Y_{C_qH_p} \frac{p \cdot \dot{V}_{Dry}}{R \cdot T} + \frac{TOC}{M_C} \cdot \frac{\dot{m}_{H_2O}^{aq}}{\rho_{H_2O}} \right) \cdot \frac{M_{C_nH_m}}{n \cdot \dot{m}_{C_nH_m}} \quad (5)$$

mit einer Messungenauigkeit behaftet und 10000-fach in zufälligen Konstellationen berechnet. Besonders entscheidend ist welche Substanzen in welchen Konzentrationen Berücksichtigung finden.

Abbildung 33 zeigt eine konservative Abschätzung für die durchgeführten Langzeitmessungen. Ethen und Ethan sind mit Konzentrationen von 2,5 ppmV und 1,7 ppmV berücksichtigt (siehe Peaks in Abbildung 30), Propen und Buten mit 470 ppbV und 450 ppbV. Konzentrationen von Propan, Butene und Pentene wurde ebenfalls relativ hoch abgeschätzt. Der mittlere Umsatz liegt demnach bei 99,988 %. Ein Anteil von 10 % liegt oberhalb von 99,9898 %.

Eine deutliche Reduktion der Restmengen in der Gasphase führt zu einem realistischeren Bild, siehe Abbildung 34. Die Mengen an Ethen, Ethan, Propen und Benzol wurden deutlich reduziert. Sie liegen im Mittel mit ca. 0,5 ppmV für Ethan, Ethen und Propen zwischen dem Wert der abgeschätzten Bestimmungsgrenze von 1 ppmV als oberer Grenzwert und der „0“ als unterer Grenzwert. Für Benzol wurde ähnlich vorgegangen. Der Mittelwert für Benzol ist mit 120 ppbV sehr niedrig gewählt, da auch schon kleinste Konzentrationen als klarer Peak identifizierbar sind. Wird nur der TOC-Wert von 20 mg/l berücksichtigt, ergibt sich ein maximaler Umsatz von 99,996 %. Bei Berücksichtigung der mittleren Restkohlenwasserstoff-Konzentrationen Ethan, Ethen und Propen reduziert sich dieser Wert auf 99,9935 %.

Bei sehr niedrigen TOC-Werten von 1,5 mg/l in der wässrigen Phase ergibt sich aus der Monte-Carlo-Simulation für ebenfalls mittlere Konzentrationen in der Gasphase ein mittlerer Umsatzwert von 99,9968 %. Ein Anteil von 10% der Simulationsrechnungen erreichen Werte von größer als 99,998 % mit einem Maximum bei 99,999 %. Dieses Szenario entspricht Messungen mit dem Reaktor vom Typ ATR 7 bei Nutzung von ARAL Ultimate Diesel und entschwefeltem Kerosin.

Wie sind die durchgeführten Messreihen in BREZEN einzuschätzen? Wie Abbildung 25 zeigt, sind in der wässrigen Phase deutliche Unterschiede beim Betrieb des ATR 9.1 mit GtL-Kerosin und fossilbasiertem HC-Kerosin festzustellen. Leider konnten keine GC/MS-Messungen durchgeführt werden. Beim Betrieb des ATR Typ 9.2 entsprechen die TOC-Werte eher denen des 9.1 beim Betrieb mit HC-Kerosin. Die Werte liegen aber stabil bei ca. 20 mg/l. Die Gasphase lässt bis 4885 Betriebsstunden keinerlei Peaks erkennen. Der Umsatz liegt im Mittel bei 99,9935 %.

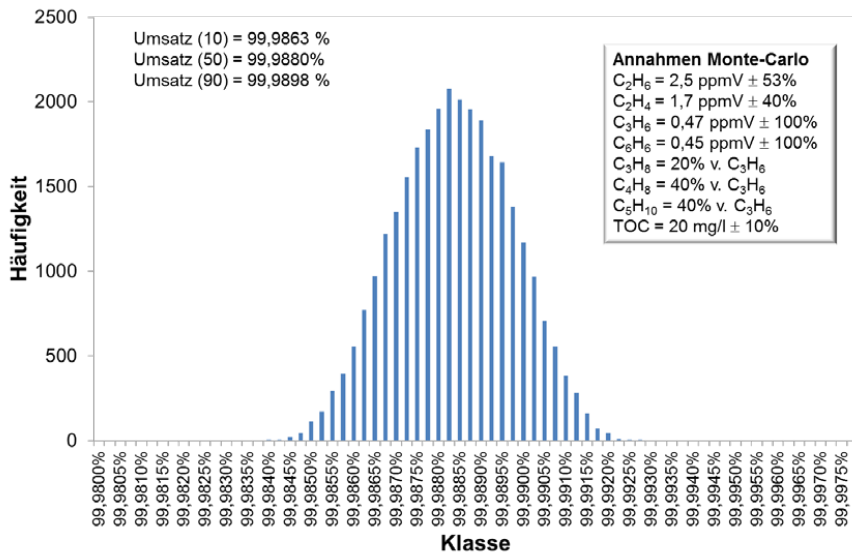


Abbildung 33: Häufigkeitsverteilung berechneter Kraftstoff-Umsätze nach einer Monte-Carlo Simulation unter konservativen Annahmen bezüglich der Peakerkennung und Peakanalyse bei einem mittleren Gehalt an organischem Kohlenstoff in der wässrigen Phase.

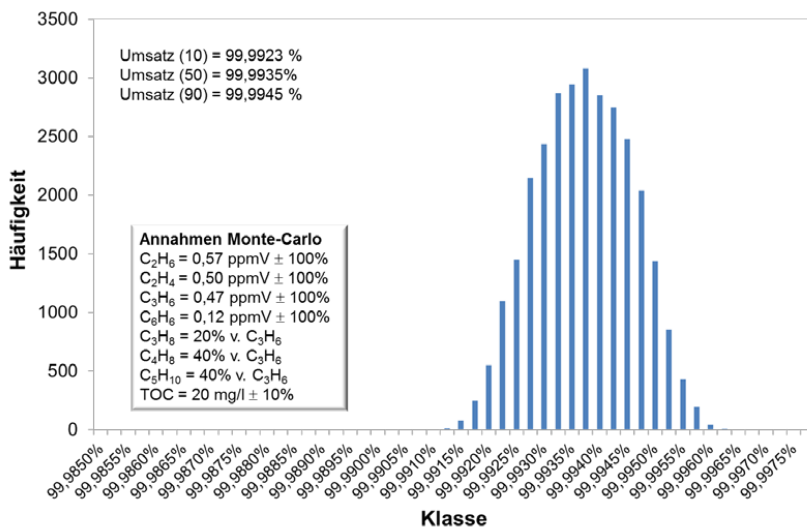


Abbildung 34: Häufigkeitsverteilung berechneter Kraftstoff-Umsätze nach einer Monte-Carlo Simulation unter Annahme genauerer Bedingungen für die Peakerkennung und die Peakanalyse bei einem mittleren Gehalt an organischem Kohlenstoff in der wässrigen Phase.

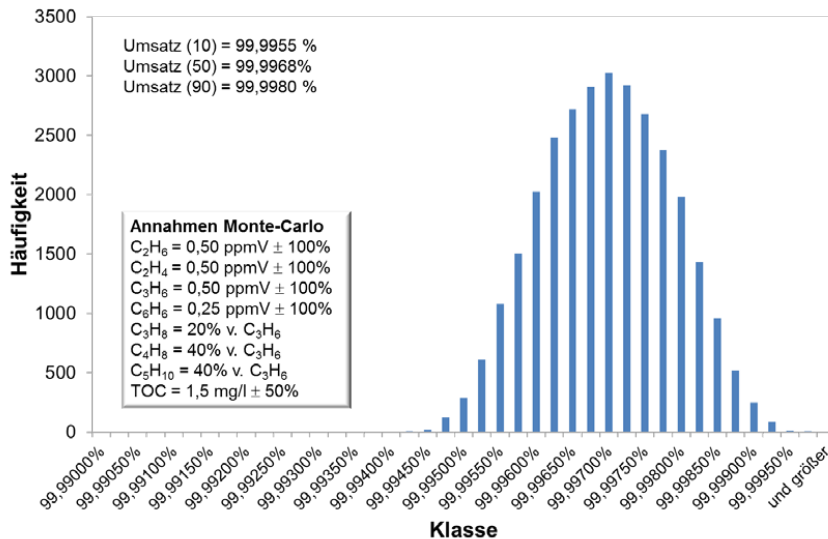


Abbildung 35: Häufigkeitsverteilung berechneter Kraftstoff-Umsätze nach einer Monte-Carlo Simulation unter Annahme genauerer Bedingungen für die Peakerkennung und die Peakanalyse bei einem niedrigen Gehalt an organischem Kohlenstoff in der wässrigen Phase.

Da bei 5000 h nur Ethen und Benzol zu identifizieren sind, ist aufgrund der gleich abgeschätzten Detektionsgrenze für Propen und Ethan davon auszugehen, dass diese Substanzen bei 5000 h tatsächlich deutlich kleiner sind als die Werte für Ethen. Die Monte-Carlo-Simulation kann entsprechend angepasst werden und engt die Umsatzverteilung in Richtung des Bestwertes 99,996 % ein. Genauere Aussagen lassen sich nur mittels einer genaueren Analytik treffen. Da der Zielwert bei 99,99 % liegt, ist die vorhandene Analytik in Verbindung mit der Fehlerabschätzung aus den Monte-Carlo-Simulationen ausreichend.

3.2.3 Wasser-Gas-Shift-Reaktor

Um den Shiftreaktor mit realem Reformat zu testen, wurden ein Reformer vom Typ ATR 8V2 und ein Shiftreaktor vom Typ WGS 3 miteinander verschaltet. Die Abbildung 36 zeigt die erzielten CO-Konzentrationen als eine Funktion der Eintrittstemperatur in die Hochtemperatur-Shiftstufe und Wasserzugabe in die Niedertemperatur-Shiftstufe. Die Charakterisierung wurde mittels direkter Kopplung des Shiftreaktors mit dem Reformer durchgeführt. Der Reformer wurde dabei mit GTL-Kerosin (links) und HC-Kerosin -entschwefeltem Jet A-1- (rechts) betrieben. Für die extremen Parameterkombinationen mit niedrigen Eintrittstemperaturen und hohen Wassermengen wurden deutlich höhere CO-Konzentrationen als 1 Vol.-% erzielt. Ausgenommen davon, konnte mit beiden Kraftstoffen ein breites Betriebsfenster mit CO-Konzentrationen unter 1 Vol.-% identifiziert werden. Diese Erkenntnisse erlauben eine große Flexibilität während des Gesamtsystembetriebs. Dabei können sehr oft Abweichungen vom Auslegungspunkt auftreten. Der Shiftreaktor ist in der

Lage, Abweichungen in einem großen Betriebsfenster zu bewältigen. Im Falle des Betriebs mit HC-Kerosin hatten die erhöhte CO-Konzentration am Austritt des Reformers und die niedrigere Verweilzeit im Reaktor keinen negativen Einfluss auf der Leistung des Shiftreaktors.

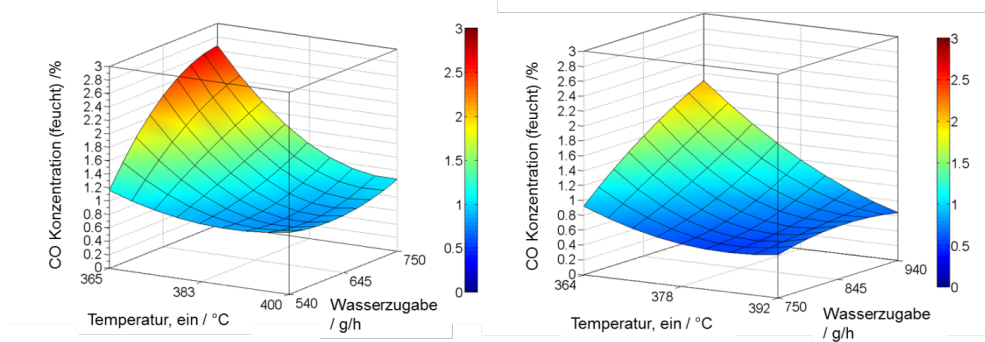


Abbildung 36: CO-Konzentrationen nach dem Shiftreaktor gemessen während des Koppelbetriebs mit dem Reformer. Der Reformer wurde mit 1080 g/h GTL-Kerosin (links), und 1350 g/h HC-Kerosin (rechts) betrieben. $n(\text{O}_2)/n(\text{C})=0,47$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})=1,9$ im Reformer, $\text{GHSV}=25.000\text{-}31.400 \text{ h}^{-1}$ im Shiftreaktor. Nachgedruckt aus [13] mit Genehmigung von Elsevier.

3.2.4 Katalytbrenner (CAB 2.2, CAB 2.3)

Das Anodenabgas der HT-PEFC Brennstoffzelle einer Kerosin-APU enthält bereits im Normalbetrieb bei einem typischen Wasserstoff-Nutzungsgrad von 80 % ca. 7 - 10 Vol.-% ungenutzten Wasserstoff. Darüber hinaus enthält das Anodenabgas wenige Tausend ppm Methan, das während der Reformierungsreaktion aus thermodynamischen Gründen entstanden ist, 1 - 2 Vol.-% Kohlenmonoxid und eventuell sehr geringe Mengen an nicht umgesetztem Kohlenwasserstoff. Diese Komponenten müssen katalytisch verbrannt werden, weil sie nicht an die Umgebung abgegeben werden können. Aus diesem Grund enthält das Brenngaserzeugungssystem einen katalytischen Brenner. Die bei der katalytischen Verbrennung anfallende Wärme soll genutzt werden, um das für die Reformierung notwendige Wasser zu verdampfen und zu überhitzen. Das Forschungszentrum Jülich verwendet in seinem katalytischen Brenner einen kommerziellen, monolithischen Katalysator der Umicore AG & Co.KG. Die katalytische Verbrennung von Wasserstoff zündet bereits bei Raumtemperatur an einem Edelmetallkatalysator wie Pt. Für die katalytische Verbrennung von Methan dagegen werden Temperaturen von 450 °C bis 600 °C benötigt. Die aktive Komponente des Katalysators ist häufig Pd [14-17].

Die beiden eingesetzten Katalytbrenner CAB 2.2 und CAB 2.3 sind dabei Varianten des Katalytbrenners CAB 2.1, wie er im Rahmen von ELBASYS entwickelt und beschrieben

wurde [18, S. 76 ff.]. Die grundlegenden Unterschiede und Gemeinsamkeiten dieser Reaktoren werden in Abbildung 37 dargestellt.

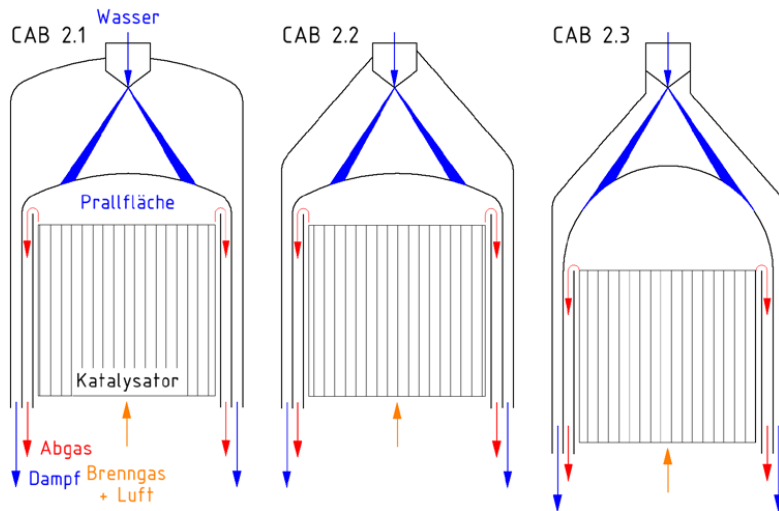


Abbildung 37: Unterschiede in der Geometrie der Sprühkammer und des Auftreffbereichs der Brenner CAB 2.1, 2.2 und 2.3. Von oben wird Wasser auf eine gewölbte Oberfläche gesprüht. Das Brenngas (Anodenabgas), vorgemischt mit Luft, wird von unten zugeführt, am Katalysator verbrannt und die Wärme im Gleichstrom an das Wasser/Dampf-Gemisch übertragen.

Beim Brenner CAB 2.2 wurde der Kopf des äußeren Druckmantels in eine kegelförmige Form überführt, um die Ausbildung von unerwünschten Tröpfchen-Wirbeln zu unterbinden, die letztlich zu einer Agglomeration von flüssigem Wasser und somit einer unvollständigen Verdampfung führen würden (siehe auch Abbildung 18, Kap. 3.1.3). Bei dem katalytischen Brenner CAB 2.3 wurde dann die Prallfläche noch zusätzlich in eine Halbkugelform geändert. Der Abstand der Düse wurde dabei so gewählt, daß der mittlere Sprühwinkel tangential auf den Halbkugelboden auftrifft. Die Verwendung eines Klöpperbodens als Prallfläche zeigt sich insbesondere bei einem Einsatz des Systems im Flugzeug als nachteilig, da eine korrekte Funktion stark lageabhängig ist. Abbildung 38 stellt die fluiddynamische Modellierung eines abfließenden Wasserfilms auf einem Klöpperboden und einem Halbkugelboden bei einer Auslenkung der Rotationsachse von 30° dar. Dieser Winkel entspricht der maximal zu erwartenden Auslenkung in einem Flugzeug während des Steig-, Sink- und Kurvenflugs. Bei einem Klöpperboden werden dann nur ca. 50 % des Umfangs mit Wasser benetzt und eine zuverlässige Dampferzeugung ist nicht mehr gewährleistet. Bei einem Halbkugelboden dagegen bleiben selbst bei einer Auslenkung von 30° nahezu 100 % des Umfangs benetzt. Das schnellere Abfließen des auftreffenden und nicht sofort verdampfenden Wassers verhindert zusätzlich eine Bachbildung und ungehindertes Abfließen größerer Mengen nicht verdampfenden Wassers. Durch die gleichmäßige Umfangsbenetzung wird so eine optimale Ausnutzung der Wärmeübertragungsfläche und eine bessere nachfolgende Verdampfung im Ringspalt erreicht. [19]

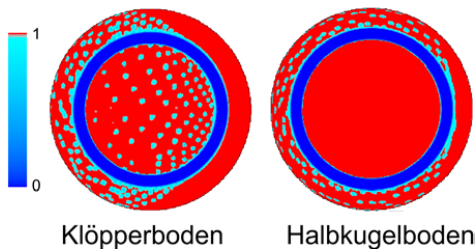


Abbildung 38: CFD-Modell, Abfließen eines Wasserfilms bei einer Neigung von 30° für verschiedene Oberflächengeometrien, Farben nach Phasenanteil Dampf [20]

Abbildung 39 zeigt einen Versuch mit dem CAB 2.3. Nach ca. 5 Minuten erfolgte unmittelbar nach Zugabe von Luft und Brenngas bei Nennleistung die Zündung bei einer Temperatur im Katalysator von 105 °C. Gleichzeitig wurde 70 % des Wasserbedarfs des ATR hinzugegeben. Kurz nach dessen Zugabe stand bereits Dampf zu Verfügung, der innerhalb von ca. 20 Minuten eine Temperatur von 180 °C erreichte. Die Verbrennungstemperatur lag bei einer Luftzahl von $\lambda = 1,10$ bei ca. 790 °C. Eine Erhöhung der Luftzahl auf 1,30 nach 110 min führte zu einer Reduzierung der Verbrennungstemperatur auf 770 °C. Gleichzeitig wurde die Wasserverdampfung instabil und brach vereinzelt bis auf ca. 100 °C ein. Wasser wurde nicht mehr vollständig verdampft. Eine Reduzierung der Luftzahl auf $\lambda = 1,01$ erhöhte die Verbrennungstemperatur auf > 800 °C und die Dampftemperatur stabilisierte sich bei knapp über 180 °C. Analoge Versuche mit dem CAB 2.2 zeigten ein vergleichbares Zündverhalten, jedoch ein schlechteres Verdampfungsverhalten.

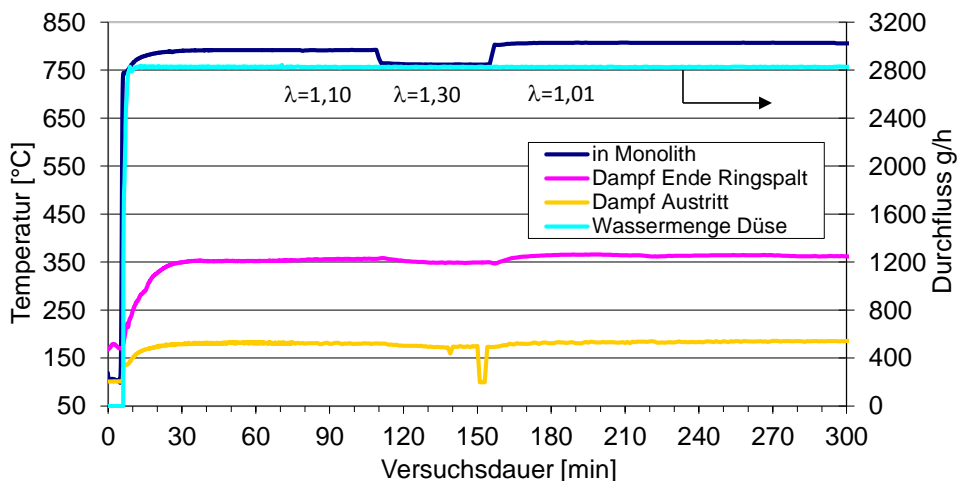


Abbildung 39: Versuch mit dem CAB 2.3, 100 % Leistung, 70 % ATR Wasserbedarf mit Variation der Luftzahl

Abbildung 40 zeigt ausschnittsweise die Veränderung der Produktgaszusammensetzung bei Änderung der Luftzahl. Bei Luftzahlen $\lambda \geq 1,0$ war der Umsatz stets vollständig. Die in der Abbildung dargestellte CO-Konzentration für eine Luftzahl von $\lambda \geq 1,0$ von ca. 0,1 mol-% ist der Nullwert des Messgerätes. Sobald die Luftzahl unterstöchiometrisch wurde, war kein vollständiger Umsatz mehr zu beobachten. Das im Produktgas vorhandene Methan wurde zwar weiterhin umgesetzt und ist im Katalytbrennerabgas zu keinem Zeitpunkt nachweisbar, jedoch stieg die Wasserstoff- und CO-Konzentration im Abgas leicht an.

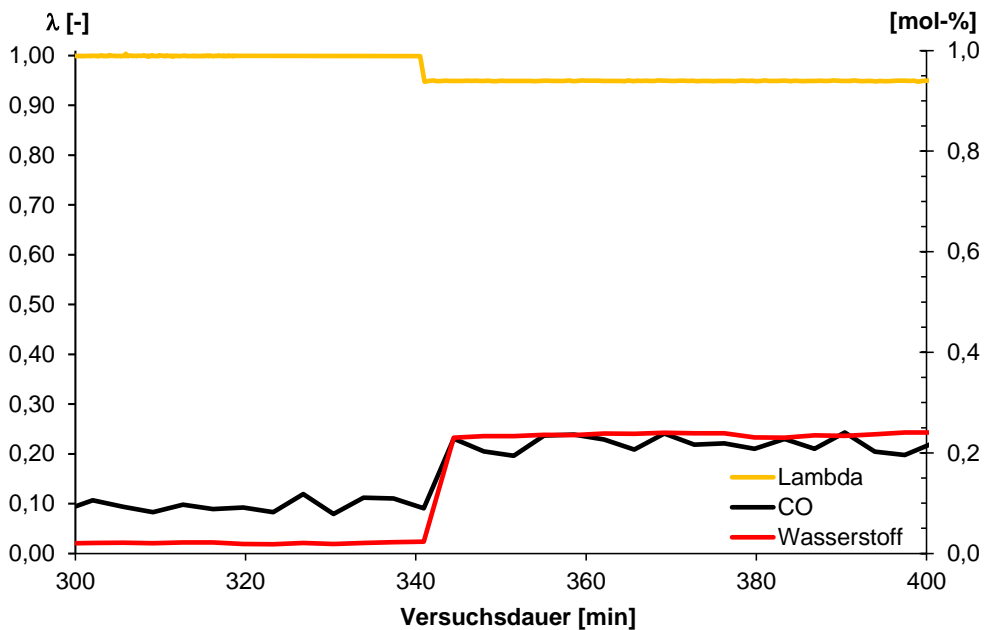


Abbildung 40: Veränderung der Produktgaszusammensetzung bei Reduzierung der Luftzahl von 1,0 auf 0,95 im CAB 2.3.

Die hier kurz dargestellten Versuche mit dem Katalytbrenner 2.3 zeigen bei leicht überstöchiometrischem Betrieb einen vollständigen Umsatz des Anodenabgases. Eine Luftzahl $> 1,00$ und $< 1,10$ zeigt darüber hinaus auch eine stabile, pulsationsfreie und vollständige Verdampfung des auf die Prallfläche aufgespritzten Wassers. Im Rahmen der Auslegungsparameter kann der Katalytbrenner 2.3 die an den Reaktor gestellten Anforderungen vollständig erfüllen.

dem Anodenrestgas betrieben wird. Die Menge des Teilstroms sollte so angepasst werden, dass im Katalytbrenner die gleiche Wärmemenge ausgetauscht wird wie im Betrieb mit dem Anodenrestgas. Die Simulationen zeigten, dass 17,5 % des Reformats zum Katalytbrenner weitergeführt werden müssen. Dieser Anteil diene als Orientierungswert, die exakte Menge an Teilstrom sollte experimentell festgestellt werden. Der Katalytbrenner muss hierbei nicht mit der geplanten Luftzahl ($\lambda = 1,1 - 1,3$) sondern mit einer deutlich höheren Luftzahl ($\lambda = 2,35$) betrieben werden, um die adiabate Verbrennungstemperatur unterhalb der zulässigen Werkstoffgrenzen zu halten.

Beim Start-up ist eine Start-up Komponente erforderlich, welche ein Aufheizen des Systems mit Luft und nachher mit überhitztem Wasserdampf ermöglicht. Die Start-up Komponente wird ausgeschaltet, wenn die Wärme aus dem Reformer und dem Katalytbrenner ausreicht, Wasserdampf intern auf 480 °C zu überhitzen. Als Start-up Komponente werden elektrische Heizpatronen eingesetzt, welche auch zum Package gehörten. Um ein effektives Aufheizen zu realisieren, wurde entschieden, die Heizpatronen an zwei Stellen einzusetzen. Die Heizpatronen werden in künftigen Systemen mit einem Startbrenner ersetzt, welcher beim Start-up Vorteile gegenüber einer Heizpatrone aufweist.

3.3.2 *Basic Engineering*: statische Auslegung des Package 2

Nach den Versuchen mit Package 1 wurde festgestellt, dass eine exakte Aufteilung des Reformats vor dem Katalytbrenner nicht möglich war. Aus diesem Grund wurde entschieden, die Gesamtmenge an Reformat dem Katalytbrenner weiterzuleiten und understöchiometrisch zu verbrennen. Diese Maßnahme ermöglicht es, die Verdampfungsfunktion des Katalytbrenners im Package mit exakten Betriebsparametern zu testen. Wie oben erwähnt, ist der Betrieb des Katalytbrenners mit Anodenrestgas im Package ohnehin nicht gewährleistet, weil das Package keinen Stack beinhaltet. Als eine weitere Abweichung zu Package 1, wurde die maximale Kraftstoffmenge für den Reformer als 2700 g/h definiert.

3.3.3 *Basic Engineering*: dynamische Auslegung

Das Anfahrverhalten des Packages wurde mit Hilfe von dynamischen Simulationen analysiert. Dafür wurde das vorhandene Systemmodell unter MATLAB/Simulink für Package 2 angepasst.

Der Anfahrvorgang ließ sich in vier verschiedene Stufen einteilen. In der ersten Stufe wurde Luft in den Heizpatronen erhitzt und durch das Package geblasen. Randbedingungen in dieser Betriebsphase waren, dass die Gastemperatur und die Wandtemperatur der Heizpatrone nicht über 750 °C steigen dürfen. In Stufe zwei wurde die in Heizpatrone 1 eingeleitete Luftmenge auf etwa ein Drittel der für den Reformer benötigten Luftmenge reduziert und das für die Reformierung notwendige Wasser zugeleitet. Die übrige Luft wurde direkt dem Reformer und dem Katalytbrenner zugeführt. Voraussetzung für den Übergang zu dieser Stufe war eine Temperatur hinter dem Katalytbrenner-Monolithen von 120 °C. Dadurch wurde sichergestellt, dass kein Wasser innerhalb der Monolithen auskondensiert. Wie sich dann herausstellte, fand das Aufheizen des Systems in Phase 1 statt, da die nötigen Temperaturen für den Übergang zu Phase 3 bereits vor Erreichen einer

Katalytbrennertemperatur von 120 °C gegeben waren. In Phase 2 wurden deshalb nur die für die Zündung nötigen Betriebsbedingungen hergestellt. Dies war die Zuleitung von überhitztem Dampf und Luft in die Mischkammer. Für die Umstellung der Zuführung wurden 25 Sekunden angesetzt.

Die dritte Stufe des Startvorgangs stellte die Zuführung von Kerosin und damit die Zündung des Systems dar. Voraussetzung für eine erfolgreiche Zündung war eine minimale Dampftemperatur von 400 °C am Eintritt in die Mischkammer und eine minimale Temperatur im Reformermonolithen von 320 °C. Durch die Reaktionen wurde thermische Energie im System freigesetzt. Das heiße Reformat wurde für die interne Überhitzung des bereitgestellten Nassdampfs genutzt. Die Leistung in den Heizpatronen konnte deshalb reduziert werden. Außerdem musste die Wassereinspritzung zwischen Hoch- und Niedertemperaturstufte und die Zufuhr der kalten Luft in den Reformatkühler gestartet werden. Spätestens jetzt musste zur Verhinderung einer Überhitzung des Katalytbrenners die Massenstrom-Reduktion zwischen Kühler und Katalytbrenner auf 17,5 % aktiviert werden.

Mit dem Übergang zur letzten Stufe beziehungsweise dem stationären Betrieb wurde die Wasserzuführung dahingehend umgestellt, dass nun das Wasser nicht mehr vollständig durch Heizpatrone 1, sondern nur zur Hälfte durch Heizpatrone 1 und zur anderen Hälfte durch den integrierten Wärmetauscher des Katalytbrenners zugeführt. Diese Umschaltung erfolgte, sobald die Temperatur des Wärmetauschers die Siedetemperatur überschritten hatte. Sobald Wasserverdampfung und Überhitzung vollständig in Katalytbrenner und Reformer erfolgten, könnten die Heizpatronen abgeschaltet werden. Während des Anfahrvorgangs des Systems war zu beachten, dass die Heizpatronen wegen ihrer großen thermischen Masse auch nach ihrer Abschaltung noch für einige Zeit für eine Erhitzung des eingebrachten Wassers sorgen. Dieser Effekt wurde in der Simulation überschätzt, da keine Wärmeverluste an die Umgebung berücksichtigt wurden. In realen Systemen ist von einer schnelleren Abkühlung auszugehen. Dies hängt aber auch von der Lage der Heizpatronen relativ zu anderen Reaktoren im Package ab. Die Regelung der Dampftemperatur im stationären Zustand erfolgte durch die Einstellung des Verhältnisses des Wasserstroms durch den Katalytbrenner zum Wasserstrom durch die erkaltende Heizpatrone 1.

In Abbildung 42 sind die Verläufe der ausgewählten Temperaturen während des Anfahrvorganges aufgetragen. Der Übergang zwischen den einzelnen Phasen ist gut erkennbar. Die Zuführung von Wasser ab Sekunde 425 zeigte sich deutlich an den abrupten Temperaturveränderungen nach den Heizpatronen. Die Zündung bei Sekunde 450 führte zu einem sehr deutlichen Anstieg der Temperaturen in den Monolithen des Reformers und des Katalytbrenners. Ebenfalls deutlich erkennbar am Abfall der Temperatur ist der Start der Reformatkühlung nach 500 Sekunden. Die Umschaltung der Wasserzufuhr nach 600 Sekunden führte zu einer Unstetigkeit der berechneten Temperatur hinter der zweiten Heizpatrone (HP2_aus). Dieser temporäre mathematische Fehler war eine Folge der abrupten Änderung der Betriebsbedingungen. Er wurde als tolerabel eingeschätzt und war ein guter Indikator für den Zeitpunkt der Umstellung der Wasserzufuhr.

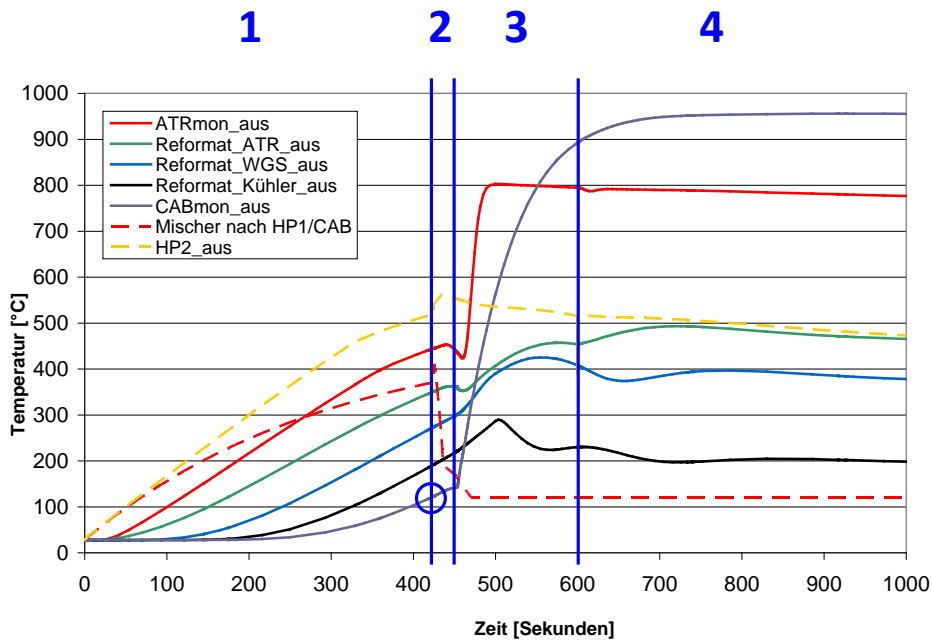


Abbildung 42: Anfahrvorgang des Package 2 in vier Stufen

3.4 Packageentwicklung

Ziel der Packageentwicklung ist es die Komponenten, die in der späteren Anwendung benötigt werden, klarer von der Testumgebung eines wissenschaftlich-technisch orientierten Technikumbetriebes abzugrenzen. Aus diesem Grund wurde ein Modul (B) aufgebaut, welches alle teststandsrelevanten Armaturen, Verrohrungen und Mess- und Kontrolleinrichtungen enthält. Im Rahmen eines „Detailed Engineering“ wurden diese Komponenten spezifiziert, bestellt und nach Lieferung montiert. Das Package kann dann später eingeschoben und gegebenenfalls durch eine neuere Version ersetzt werden. Dies soll auch in **BREZEN** durch den Wechsel der Packages 1 und 2 geschehen.

Abbildung 43 zeigt zum Vergleich noch einmal das alte Konzept mit einem Brassboard-System und deutlich räumlich voneinander getrennten Komponenten ATR 8 V2 und WGS 3.



Abbildung 43: Brassboard-System mit den Reaktoren ATR 8 V2 und WGS 3.

3.4.1 Package 1

Nach dem Detailed Engineering wurde das erste Packaging-Konzept mit den Komponenten ATR 9.1 als Reformer, WGS 3 als Shiftreaktor und CAB 2.3 als Katalytbrenner entwickelt. Eine Ausführungszeichnung für das Package 1 ist neben dem fertigen Package in Abbildung 44 dargestellt. Das Package wurde als Plug-and-Play-Komponente ausgelegt und wird über die geplanten Schnittstellen an das Modul montiert.

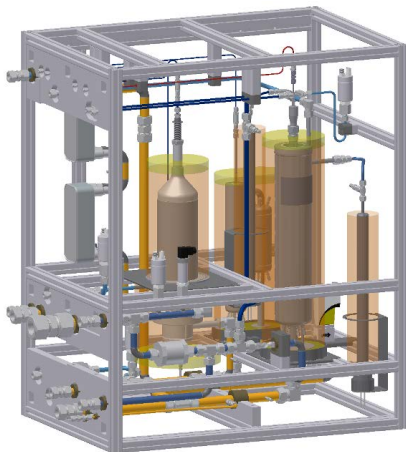


Abbildung 44: Ausführungszeichnung mit den Reaktoren ATR 9.1, WGS 3 und CAB 2.3 und dem vollständig montierten Package 1

3.4.2 Design-Studie

Im Rahmen einer Designstudie wurde ein weiteres Packaging-Konzept für die künftigen Packageversionen, z.B. Package 2 entwickelt. In dieser Studie wurden Manifold- und Verrohrungskonzepte betrachtet. Wichtige Aspekte bei dieser Betrachtung waren Druckverluste sowie Wärmetransport. Im Hinblick auf den parasitären Wärmetransport zwischen den Reaktoren zeigte sich der Einsatz des Manifolds von Nachteil. Durch geeignete Maßnahmen, wie die Entkoppelung der Kanäle von der Manifoldplatte ließ sich der Wärmetransport aber in akzeptablen Grenzen halten. Der Einsatz eines Manifolds war demnach nicht grundsätzlich ausgeschlossen. Gleichzeitig ist das Potential zur Platz- und Gewichtsreduktion groß. Deshalb wurde beim konkreten Package-Entwurf eine angewandte Form eines Manifolds genutzt. Das Designkonzept für das Package 2 in der 28 kW_{th}-Leistungsklasse mit den Komponenten ATR 11, WGS 4 und CAB 3 wird in Abbildung 45 dargestellt.

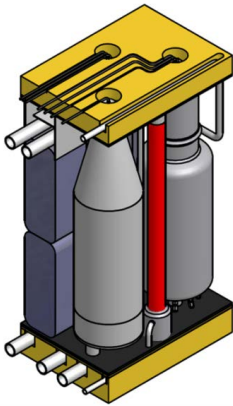


Abbildung 45: Designkonzept für Package 2 mit den Reaktoren ATR 11, WGS 4 und CAB 3.

3.4.3 Package 2

Ziel war es dabei, ein möglichst kompaktes Design des Packages zu erreichen. In Abbildung 46 ist der 1. Entwurf dafür zu sehen. Die Abbildung zeigt auf der linken Seite die Draufsicht und auf der rechten Seite die Seitenansicht der Isometrie des 1. Entwurfes. Zu sehen ist, in welche Anordnung der autotherme Reformer (1), die Hochtemperaturshift-Stufe (2), die Niedertemperaturshift-Stufe (3), der katalytische Brenner (4), die Heizpatronen zum Anfahren in den stationären Zustand (5) und die Wärmeaustauscher zum Abkühlen des Reformats hinter der Niedertemperaturshift-Stufe (6) gebracht werden müssen, um das Ziel eines kompakten Designs erreichen zu können. Dabei verfügt im 1. Entwurf noch jeder der einzelnen Reaktoren (1) – (4) über eine eigene Isolierung. Im zweiten Entwurf in Abbildung 47 ist dies geändert worden. Die Reaktoren (1) – (4) sowie die Balance-of-Plant Komponenten sind in einer einzigen gemeinsamen Isolierung untergebracht. In Abbildung 47 ist deutlich zu erkennen, dass diese Maßnahme dazu geführt hat, dass der 2. Entwurf für das Fuel Processing-Package sichtbar kompakter geworden ist. Bezüglich einer gemeinsamen

Isolierung aller Komponenten ist zu beachten, dass die Komponenten so innerhalb der Isolierung angeordnet werden müssen, dass heiße Bereiche wie zum Beispiel der Druckmantel des Reformers mit einer Temperatur von bis zu 500 °C nicht in engen Kontakt kommen mit Komponenten innerhalb des Packages, die eine deutlich niedrigere Außentemperatur haben wie zum Beispiel der Katalytbrenner oder die Wärmeaustauscher.

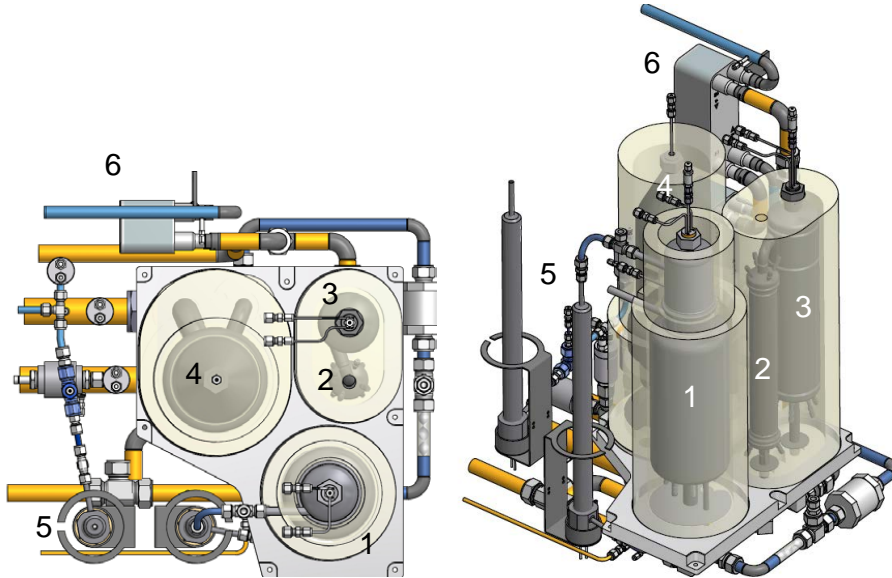


Abbildung 46: 1. Entwurf für das Package Fuel Processing-System, links Draufsicht, rechts: Seitenansicht der Isometrie

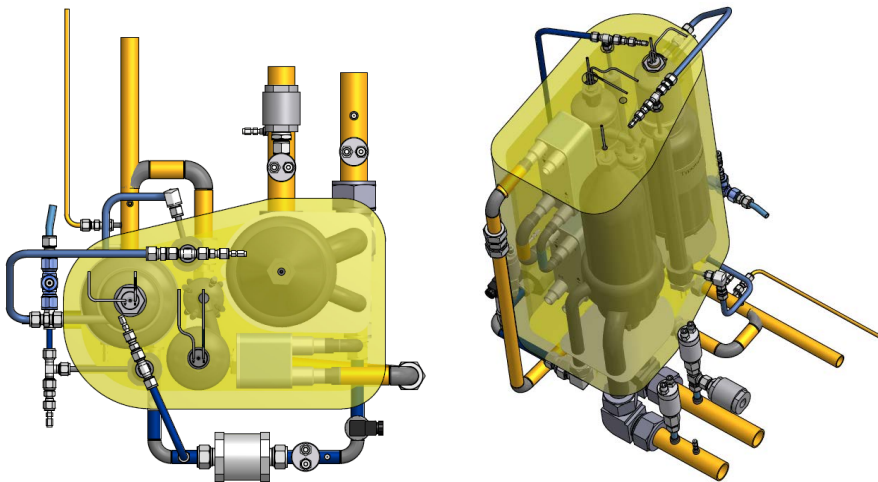


Abbildung 47: 2. Entwurf für das Package Fuel Processing-System, links Draufsicht, rechts: Seitenansicht der Isometrie

3.4.4 Experimentelle Erprobung von Package 1

Package 1 wurde mit dem Kraftstoff GTL-Kerosin charakterisiert. Die Versuche wurden mit einem Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnis von 1,9 und einem Sauerstoff-zu-Kohlenstoffverhältnis von 0,47 durchgeführt. In allen Versuchen wurde 30 % der Gesamtluftmenge für den Reformer zusammen mit Wasser über den Dampfweg zugeführt.

3.4.4.1 Packagebetrieb ohne Katalytbrenner

In der ersten Phase wurde das Package 1 ohne den Katalytbrenner getestet. In dieser Phase wurde die direkte Kopplung des Reformers mit dem Shiftreaktor realisiert. Zudem wurde die Wärmerückgewinnung im Luft/Reformat-Wärmetauscher untersucht.

Die maximale Leistung des Packages 1 wird durch die Leistung des WGS 3 limitiert. WGS 3 ist ein Reaktor in der 5 kW_{el}-Leistungsklasse. ATR 9.1 und CAB 2.3 sind beides Reaktoren in der 7,5 kW_{el}-Leistungsklasse. Der Versuch I wurde am Auslegungspunkt durchgeführt. In den Versuchen II und III wurde die Leistung um 20 % bzw. 50 % erhöht. Damit wurde in Versuch III die Kerosinmenge am Auslegungspunkt des Reformers ATR 9.1 erreicht. Die sich daraus resultierende Reformatmenge für den WGS-Reaktor ist 50 % mehr als die Reformatmenge am Auslegungspunkt des WGS 3. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der vorgegebenen Parameter für die erste Versuchsphase.

Tabelle 3: Übersicht der vorgegebenen Parameter für die erste Versuchsphase.

Versuch Nr.	Massenstrom an GTL-Kerosin	Massenstrom Wasserquench NTS	Volumenstrom Kathodenluft	Erläuterung
	g/h	g/h	l/h	
I	1350	800	15000	Auslegungspunkt für Package 1
II	1620	960	15000	Erhöhte Leistung um 20 %
III	2025	1200	13090	Erhöhte Leistung um 50 %

Die Gesamtmenge an Wasser für den Reformer wurde in der ersten Heizpatrone verdampft. Dies führte dazu, dass im integrierten Wärmetauscher des Reformers weniger Wärme abgeführt werden konnte als im Designfall. Abbildung 48 zeigt die gemessenen Reformat-Temperaturen an drei unterschiedlichen Stellen im System in den Versuchen I-III. Die Temperaturen nach dem ATR-Monolith zeigen keine großen Unterschiede mit Werten zwischen 666 °C und 675 °C. Nach dem integrierten Wärmetauscher liegen die Temperaturen in Versuchen I und II mit 462 °C bzw. 467 °C deutlich über dem Auslegungswert von 400 °C. Im Versuch III war diese Temperatur mit 407 °C deutlich niedriger als in den ersten zwei Versuchen und entspricht ungefähr dem Auslegungswert trotz ungünstigen Betriebsbedingungen. In diesem Fall glichen die Wärmeverluste aus dem Reaktor den zusätzlichen Wärmeeintrag auf Grund der kompletten Wasserverdampfung in der Heizpatrone aus. Im Idealfall sind die Ausgangstemperaturen aus dem ATR vergleichbar mit den Eingangstemperaturen in den Shiftreaktor. Interessanterweise sind die

Eintrittstemperaturen in die HTS-Stufe noch im Auslegungsbereich. In den Versuchen im Modul A (Februar 2011) betrug die Temperaturdifferenz ca. 12-15 K trotz der Hochtemperaturventile zwischen beiden Reaktoren. In den Versuchen I und II wurde ein starker Temperaturabfall ($\Delta T = 79 \text{ K}$) zwischen dem ATR Austritt und dem WGS-Eintritt beobachtet. Im Versuch III mit deutlich niedrigerer Austrittstemperatur aus dem ATR war der Temperaturabfall deutlich geringer mit 29 K. Die hohe Austrittstemperatur und die damit verbundene Zusatzwärmemenge wurden diesmal in den Versuchen I und II auf dem Weg zum WGS-Eintritt über Wärmeverluste ausgeglichen.

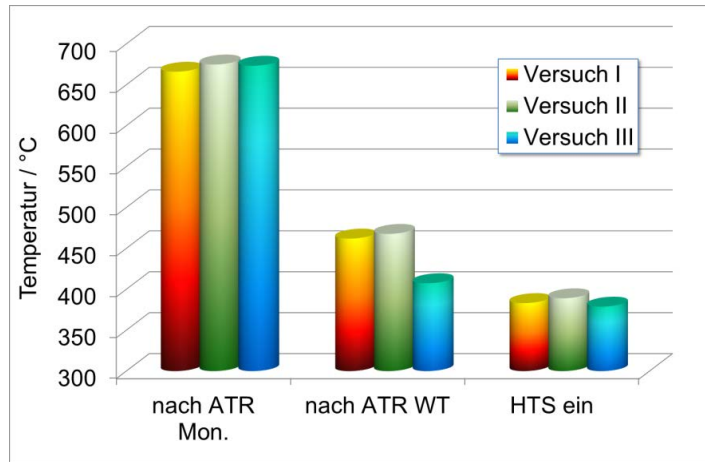


Abbildung 48: Reformat-Temperaturen nach dem ATR-Monolith, nach dem integrierten Wärmetauscher im ATR und am Eingang der Hochtemperatur-Shiftstufe in den Versuchen I-III.

Nach der Analyse des Wärmehaushalts in den Versuchen I bis III wurde auch die Leistung der Reaktoren analysiert. Tabelle 4 zeigt die berechneten Raumgeschwindigkeiten der Reaktoren ATR und WGS sowie die gemessenen, trockenen Produktgaszusammensetzungen. Wie bereits erläutert wurde die Auslegungs-Raumgeschwindigkeit von ca. 30.000 h^{-1} im ATR 9.1 erst im Versuch III erreicht. Die Raumgeschwindigkeit der WGS, berechnet für den Gesamtreaktor, liegt mit mehr als 45.000 h^{-1} deutlich über den Auslegungspunkt von ca. 30.000 h^{-1} im Versuch III. Die Produktgas-Zusammensetzungen nach dem ATR sind nahezu identisch. Mit den gemessenen Werten ist es nicht möglich konkrete Trends als eine Funktion der Last zu identifizieren. Bei den Konzentrationen nach dem WGS ist jedoch der Effekt der steigenden Raumgeschwindigkeit erkennbar. Im Versuch III steigt die CO -Konzentration leicht mit sinkender CO_2 -Konzentration im Vergleich zu den Werten in Versuchen I und II. Der gemessene Wert an CO ist als nicht kritisch im Hinblick auf die Kopplung mit einer HT-PEFC zu sehen. Diese Ergebnisse zeigen, dass der WGS-Reaktor mit Überlast betrieben werden kann, um kurzzeitigen Bedarf an Spitzenleistungen abzudecken.

Tabelle 4: Raumgeschwindigkeiten in den Reaktoren sowie Produktgas-Zusammensetzungen nach den jeweiligen Reaktoren für die Versuche I-III.

	GHSV- ATR / h ⁻¹	Konzentration im trockenen Reformat nach ATR / Vol.-%				GHSV- WGS / h ⁻¹	Konzentration im trockenen Reformat nach WGS / Vol.-%			
		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
Versuch I	19764	9,21	12,46	38,02	0,48	30123	1,04	19,13	44,35	0,22
Versuch II	23716	9,23	12,32	38,86	0,35	36148	1,10	19,17	44,11	0,38
Versuch III	29646	9,24	12,40	39,21	0,36	45185	1,35	18,80	44,04	0,18

Abbildung 49 zeigt den Temperaturverlauf in HTS und NTS. In den Versuchen I und II sind die Temperaturen wie die Konzentrationen nahezu identisch. Im Versuch III ist der Verlauf leicht nach unten verschoben. Es ist auch erkennbar, dass die maximale Temperatur in HTS erst im hinteren Bereich des Reaktors erreicht wird. Die Austrittstemperaturen aus HTS sind in allen drei Versuchen fast identisch. Im Versuch III ist die Temperatur am Eintritt in die NTS-Stufe leicht niedriger als in anderen Versuchen. Die Temperaturkurve ist wieder leicht nach unten verschoben, aber zeigt die gleiche Tendenz wie in Versuchen I und II.

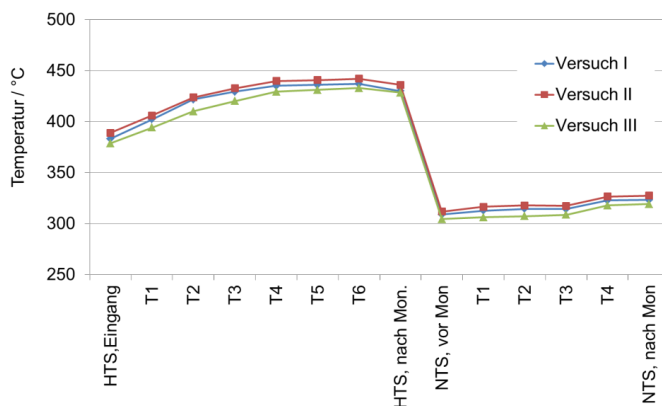


Abbildung 49: Temperaturverlauf in Shiftstufen in Versuchen I-III mit unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten.

3.4.4.2 Packagebetrieb mit Katalytbrenner

In der zweiten Versuchsreihe konnte die Reformatmenge nach dem WGS-Reaktor bestimmt und über eine Ventilsteuerung in zwei Ströme aufgeteilt werden. Die Menge des kleineren Teilstroms wurde ebenfalls bestimmt. Wie oben erwähnt, wurde dieser Teilstrom zum Katalytbrenner geleitet.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die Versuchsparameter für die zweite Versuchsphase. Dabei sind *Wasserzugabe NTS*, *Wasserzugabe CAB* und *Luftmenge CAB* vorgegebene Parameter. *Reformatmenge nach WGS* wurde gemessen. *Reformatmenge CAB* wurde

ebenfalls gemessen, resultiert jedoch aus der vorgegebenen Ventilstellung. In allen Versuchen wurde der Reformer mit 1350 g/h GTL-Kerosin betrieben. Die Menge an Kathodenluft wurde ebenfalls konstant bei 18000 NI/h definiert. In den Versuchen IV bis VII wurden die Reaktoren ATR und WGS genauso wie in Versuch I betrieben.

Nach einer nicht planmäßigen Abschaltung des Moduls wurde festgestellt, dass die Hochtemperaturstufe des Shiftreaktors ihre Aktivität verloren hat. Eine Wasserzugabe zwischen den Shiftstufen führte ab diesem Zeitpunkt zu sehr tiefen Eintrittstemperaturen in die Niedertemperatur-Shiftstufe. Daraus resultierten hohe CO-Konzentrationen am Austritt des Shiftreaktors. Bei den Versuchen VIII bis X wurde der Wasserquench zwischen den Shiftstufen ausgesetzt. Hierdurch wurden die CO-Umsätze nach der Deaktivierung des Katalysators in der HTS-Stufe im Vergleich zum Quenchbetrieb verbessert.

Am Anfang der Versuche der zweiten Phase wurde zusätzlich die Verschaltung des Luft/Reformat-Wärmetauschers verändert. Der Wärmetauscher wird statt im Gegenstrom nun im Gleichstrom betrieben.

Tabelle 5: Übersicht der Parameter für die zweite Versuchsphase.

Versuch	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Wasserzugabe NTS / g/h	800	800	800	800	0	0	0
Reformatmenge nach WGS/ g/h	11834	11826	11711	11716	9890	9925	9919
Reformatmenge CAB / g/h	1325	1689	1718	2050	2093	2164	2127
Wasserzugabe CAB / g/h	1800	1200	1150	1150	1700	1700	1700
Luftmenge CAB / l/h	5360	5360	5360	5360	5360	5000	4900

In dieser Phase konnten keine Versuche nach statistischen Methoden geplant werden. Die Einschränkungen seitens Modulaufbau, Packageauslegung und Reaktorauslegung haben keine systematischen Parametervariationen ermöglicht. Die Versuche IV-X hatten das Ziel, das vorhandene System soweit wie möglich zu charakterisieren. Im folgenden wird der Versuchsablauf kurz dargestellt:

- Versuch IV war der erste Versuch, in dem die Reformatmenge bestimmt werden konnte. Zum ersten Mal konnte ebenso ein Teilstrom zum CAB zugeführt werden.
- In Versuch V konnten im Vergleich zum Versuch IV die Parameter so angepasst werden, dass die Verdampfungsfunktion des CAB-Wärmetauschers untersucht werden konnte. Dies war möglich durch die Erhöhung des Reformatteilstroms durch den CAB und Reduzierung der zugegebenen Wassermenge zum CAB.
- Das Ziel des Versuches VI war es, die Ergebnisse des Versuches V zu reproduzieren, um diesen als Referenz für Parametervariationen zu benutzen. Eine vollständige Reproduktion war aber nicht möglich. Dieser Versuch gilt als Referenzpunkt für weitere Versuche.
- Im Versuch VII wurde der Teilstrom durch den Katalytbrenner weiter erhöht. Damit wurde mehr Energie für die Verdampfung verfügbar.

- Versuch VIII ist der erste Versuch nach der Deaktivierung der HTS-Stufe. Dieser Versuch gilt als Referenzversuch für weitere Versuche nach der Deaktivierung.
- Im Versuch IX wurde der Luftstrom zum Katalytbrenner reduziert.
- Im Versuch X wurde der Luftstrom weiter reduziert.

3.4.5 Auswertung der Ergebnisse

3.4.5.1 Qualitative Analyse der Wasserverdampfung im Katalytbrenner

Als erstes wird die Wasserverdampfung im Katalytbrenner qualitativ analysiert. Abbildung 50 zeigt die gemessenen Temperaturen für Wasserdampf und Abgas am Austritt des Katalytbrenners in Versuchen IV-X nach Tabelle 5. Nur im Versuch IV konnte die eingespritzte Wassermenge nicht komplett verdampft werden. Die Wasserdampftemperatur lag bei ca. 100 °C. In allen anderen Versuchen konnte die Gesamtmenge an eingespritztem Wasserdampf komplett verdampft und leicht überhitzt werden. In Versuchen V und VI mit ähnlichen Parametern betrug die Temperaturdifferenz zwischen Abgas und Wasserdampf 17-28 K. Im Versuch VII mit erhöhtem Reformatanteil im CAB wurden höhere Temperaturen im Wasserdampf als im Abgas gemessen. Dies wird dadurch begründet, dass wegen der Reaktorkonstruktion das Abgas nach dem Verdampferteil weiter abgekühlt wird. Die Wärme wird von den kalten Medien im Eingangsbereich des Reaktors aufgenommen. Aus diesem Grund, kann die Effektivität des Verdampfers nicht genau berechnet werden. Mit konstant bleibender Wassermenge im Vergleich zum Versuch VI stiegen die erzielten Temperaturen für beide Medien im Austritt des Wärmetauschers in Versuch VII. In den weiteren Versuchen (VIII bis X) konnte die Verdampfungsfunktion des Katalytbrenner-Wärmetauschers mit erhöhten Wassermengen getestet werden.

In allen drei Versuchen konnte die komplette Wassermenge von 1700 g/h, die mehr als 50 % des Wasserbedarfs im ATR (3248 g/h) entspricht, verdampft und leicht überhitzt werden. Die Temperaturdifferenzen zwischen Wasserdampf und Abgas von 62 K bis 91 K zeigen, dass die Wärmerückgewinnung nicht sehr effektiv war.

3.4.5.2 Quantitative Analyse der Ergebnisse der Versuche IV-VII

Um Versuchsergebnisse besser verstehen und interpretieren zu können, wurden Bilanzen erstellt und dabei die Versuchsbedingungen nachgebildet. Wie Abbildung 50 zeigt, konnte im Versuch IV das zugegebene Wasser im CAB nicht vollständig verdampft werden. Aus diesem Grund wurde die erste Nachberechnung für den Versuch V durchgeführt. Als erstes wurden die Reaktionen so angepasst, dass die gemessenen trockenen Produktgaszusammensetzungen möglichst nachgebildet werden.

Für die autotherme Reformierung wurden die Messwerte für H_2 und CH_4 als Referenz genommen. Eine Umsatzberechnung über Kohlenstoffbilanz ergab einen Umsatz von 86,9 %. Bei der GC/MS-Analyse wurden jedoch keine Spuren von höheren Kohlenwasserstoffen gefunden. Dies resultiert in Reformierungsumsätzen von nahezu 100 %. Wie die Nachberechnung in Tabelle 6 zeigt, waren die gemessenen Konzentrationen von CO und CO_2 beide deutlich unter den berechneten Werten. Dies erklärt, warum der

berechnete Umsatz über Kohlenstoffbilanz deutlich unter 100 % liegt. Bei der Bilanz des WGS-Reaktors konnten jedoch die CO und CO₂-Konzentrationen als Referenz genommen werden. Die Bilanzierung erfolgte über Anpassung des Umsatzes der Wasser-Gas-Shift-Reaktion anhand der gemessenen Konzentrationen an CO und CO₂. Diesmal war die Abweichung bei der H₂-Konzentration groß. Die Umsatzberechnung für die WGS-Reaktion über die Änderung der Wasserstoffkonzentration zusammen mit der Änderung der CO Konzentration ergab 175 %. Dieses Ergebnis ist auch ein Hinweis dafür, dass die gemessene H₂-Konzentration sorgfältig interpretiert werden muss. Die obigen Annahmen für die Bilanzierung resultieren in eine Gesamtreformatmenge von 11550 g/h nach dem WGS. Damit liegt die Abweichung vom Experiment bei nur 2 %.

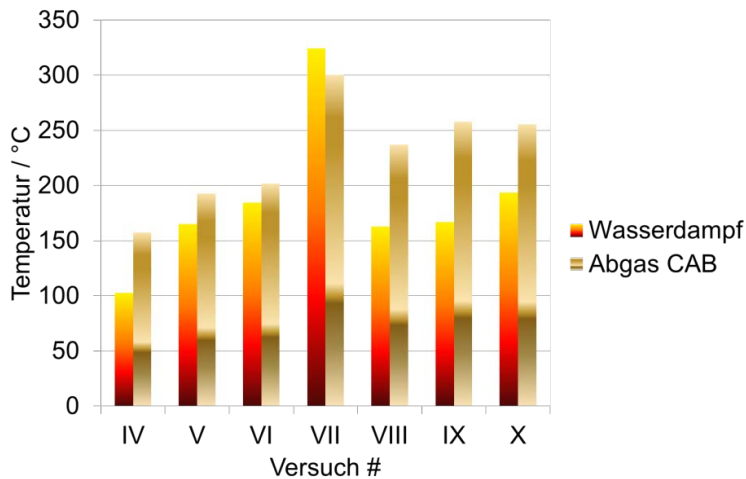


Abbildung 50: Temperaturen am Austritt des integrierten Wärmetauschers im Katalytbrenner in Versuchen IV-X.

Die Bilanzierung des Katalytbrenners ist etwas komplizierter und die Ergebnisse sind schwieriger zu interpretieren. Die Bilanzierung erfolgt über die vorgegebene und gemessene Luftmenge und die gemessene Reformatmenge die dem CAB zugeführt wird. Aus den Werten in Tabelle 5 kann berechnet werden, dass der CAB im Versuch V mit 14,3 % des Gesamtreformatstroms betrieben wurde. Diese Menge führt zu einer adiabaten Reaktionstemperatur von 756 °C. Die im Reaktor gemessene maximale Temperatur lag bei 652 °C. Die berechnete CO₂-Konzentration zeigt ebenfalls, dass mit der Referenzmenge an Reformat mehr Kohlenstoff verbrannt werden sollte. Dies würde in eine erhöhte CO₂-Konzentration nach dem CAB führen. Gleichzeitig sollte die Reaktionstemperatur höher sein. Der grobe Vergleich zwischen Experiment und Modell zeigt, dass die Messung der Reformatmenge zum CAB eventuell große Ungenauigkeiten aufweist. Realistische Anteile liegen bei ca. 10 % statt 14,3 %.

Projekt BREZEN

Teilprojekt Kerosinaufbereitung

Tabelle 6: Experimentelle Ergebnisse (Exp.) aus dem Versuch V im Vergleich mit den Modellierungsergebnissen (Mod.) für die Nachberechnung.

		ATR, Exp	ATR, Mod	WGS, Exp	WGS, Mod	CAB, Exp	CAB, Mod
N ₂	%	41,02	39,16	34,69	36,03	80,18	79,70
O ₂	%	0,01	0,00	0,01	0,00	15,74	13,50
CO ₂	%	12,05	12,79	19,79	19,75	2,88	5,10
CO	%	8,02	9,35	0,61	0,61	0,02	0,00
H ₂	%	37,91	37,91	43,93	42,87	0,00	0,00
CH ₄	%	0,31	0,30	0,32	0,28	0,00	0,00
Ar	%	0,68	0,50	0,66	0,46	1,18	1,71

Im Weiteren wurde eine weitere Bilanzierung, diesmal für den Versuch VI durchgeführt. Dabei wurden die gleichen Annahmen wie für den ersten Fall getroffen. Vor dem Versuch VI wurde der Massenspektrometer viermal kalibriert bis die Ergebnisse akzeptabel waren. Als Ergebnis wurde eine andere Zusammensetzung des Reformats nach dem ATR gemessen als im Versuch V. Die Umsatzberechnung ergab in diesem Fall 95,1 %. Damit ist die Kohlenstoffbilanz deutlich besser als im ersten Fall, aber trotzdem nicht ideal erfüllt. Die berechnete Reformatmenge hatte nur 1,4 % Abweichung vom gemessenen Wert. Die Bilanz des Katalytbrenners zeigte aber auch hier große Ungenauigkeiten. Eine adiabate Verbrennungstemperatur von 771 °C ergibt sich aus der Verbrennung von 14,7 % des Reformatanteils im Katalytbrenner mit 5360 l/h Luft. Eine Bilanzierung des Wärmetauschers zeigt, dass mit der freigegebenen Reaktionswärme die zugegebene Wassermenge komplett verdampft und überhitzt wird. Die Berechnungen zeigen zudem, dass dadurch Temperaturen höher als 400 °C für die Dampf- und Abgas-Seiten des CAB-Wärmetauschers erzielt werden. Die maximale Temperatur im Katalytbrenner wurde jedoch mit 649,4 °C gemessen. Die Wasserdampf Temperatur betrug 185 °C und die Abgastemperatur lag bei 202 °C. Auch die gemessene CO₂-Konzentration war mit 2,84 % deutlich niedriger als die Berechnete mit 5,3 %. Diese Werte zeigen, dass der CAB deutlich weniger Reformat bekommen hat als es gemessen wurde.

Tabelle 7: Experimentelle Ergebnisse (Exp.) aus dem Versuch VI im Vergleich mit den Modellierungsergebnissen (Mod.) für die Nachberechnung.

		ATR, Exp	ATR, Mod	WGS, Exp	WGS, Mod	CAB, Exp	CAB, Mod
N ₂	%	39,39	38,81	34,71	36,13	80,20	79,70
O ₂	%	0,01	0,00	0,01	0,00	15,68	13,30
CO ₂	%	12,23	13,45	19,63	19,44	2,84	5,30
CO	%	8,93	8,52	1,02	1,02	0,08	0,00
H ₂	%	38,45	38,45	43,66	42,71	0,00	0,00
CH ₄	%	0,27	0,26	0,28	0,25	0,01	0,00
Ar	%	0,72	0,50	0,67	0,46	1,19	1,71

3.4.5.3 Quantitative Analyse der Ergebnisse der Versuche VIII-IX

Wie oben erwähnt, wurde eine starke Deaktivierung der HTS-Stufe nach dem Neustart des Systems nach einer nicht planmäßigen Abschaltung nach Versuch VII beobachtet. Der genaue Grund der Deaktivierung ist unklar und ist Gegenstand weiterführender Untersuchungen. Nach der Abschaltung wurde im Reformer eine kurzzeitige Temperaturerhöhung beobachtet. Es ist möglich, dass diese Temperaturerhöhung die HTS-Stufe irreversibel beschädigt hatte. Es ist auch möglich, dass nach der Abschaltung Wasser an der Katalysatoroberfläche auskondensiert wurde.

Bei einer Fortsetzung der Wasserzugabe zwischen der beiden Shiftstufen würde die Eintrittstemperatur der NTS-Stufe sehr weit abgesenkt. Als Konsequenz würde die Reaktion im Bereich einer schlechteren Kinetik ablaufen. Aus diesem Grund wurde entschieden, die Wasserzugabe zwischen den Shiftstufen einzustellen und die NTS-Stufe als HTS-Stufe zu verwenden. Diese Maßnahme ermöglichte es, die CO-Umsätze im WGS-Reaktor beim desaktivierten Zustand der HTS-Stufe etwas zu verbessern. Bei den Versuchen VIII-X wurde am Austritt des WGS-Reaktors eine trockene CO Konzentration von ca. 3,15 Vol.-% gemessen. Abbildung 51 zeigt den Temperaturverlauf in den Shiftstufen vor und nach der Deaktivierung des Katalysators. Nach der Deaktivierung ist nur eine marginale Temperaturerhöhung in der HTS-Stufe zu beobachten. Die Austrittstemperatur der HTS-Stufe vor der Deaktivierung und die der NTS-Stufe nach der Deaktivierung sind identisch. Dies wird durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt. Durch das Zweifache Katalysatorvolumen der NTS-Stufe im Vergleich zur HTS-Stufe wird jedoch ein rapiderer Temperaturanstieg am Eintritt dieses Reaktors beobachtet.

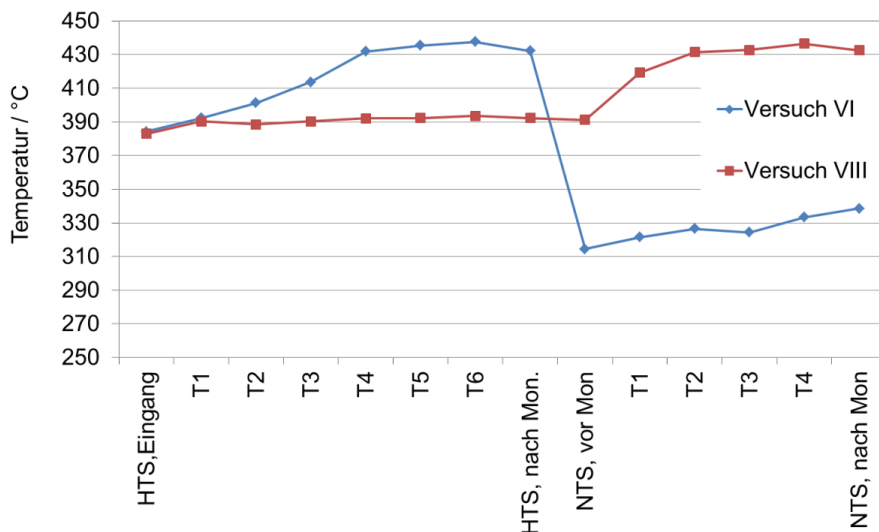


Abbildung 51: Temperaturverlauf in den Shiftstufen vor und nach der Deaktivierung des Katalysators für die HTS-Stufe. Nach der Deaktivierung wurde Wasserquench zur NTS-Stufe eingestellt.

Modellierungsergebnisse zeigen, dass sich durch die Deaktivierung der HTS-Stufe und die sich daraus ergebende erhöhte CO-Konzentration die Wärmebilanz im Katalytbrenner leicht ändert. Im Fall von höheren CO-Konzentrationen, das sind 3,15 Vol.-% statt 0,61 Vol.-%, steigt die adiabate Verbrennungstemperatur im Katalytbrenner lediglich um 20 K laut der Modellierungsergebnisse. Bei einer Fortsetzung der Wasserzugabe würden sich die Temperaturen nur um 7 K steigern. Diese berechneten Ergebnisse zeigen, dass aufgrund der Deaktivierung erhöhte Reaktionstemperaturen unter sonst gleich bleibenden Betriebsbedingungen zu erwarten sind. Der Haupteffekt dafür ist die fehlende Wassermenge im Produktgas.

In dieser Phase wurden deutlich niedrigere Produktgasmengen nach WGS gemessen als in der Phase vor der Deaktivierung. Dieses Ergebnis ist zwar zu erwarten, weil keine Wasserzugabe zwischen den Shiftstufen vorhanden war. Dies sollte aber die Produktgasmenge nur leicht, d.h. um 800 g/h reduzieren. Die gemessenen Produktgasmengen in Tabelle 5 sind im Durchschnitt 1860 g/h niedriger. Die Nachberechnung des Versuchs VIII zeigte, dass die im Experiment gemessene Produktgasmenge nach WGS ca. 8 % weniger beträgt als die Berechnete. In Versuchen IV bis VII lag die Abweichung unter 2 %. Dies erhöht natürlich die Messunsicherheit bei der Messung der Produktgasmenge vor dem CAB. Anhand der gemessenen Produktgasmengen wurden in Versuchen VIII bis X 21,2 % bis 21,8 % der Gesamtreformatmenge im Katalytbrenner katalytisch verbrannt. Eine Nachberechnung mit einem Anteil von 21,2 % ergibt eine adiabate Verbrennungstemperatur von 960 °C. Im Experiment wurden nur 787 °C gemessen. Die gemessenen und berechneten CO₂-Konzentrationen zeigen ebenfalls eine große Diskrepanz. Im Vergleich zu 3,97 Vol.-% CO₂, gemessen im trockenen Produktgas des CAB, wurden 7,3 Vol.-% CO₂ mit dem Modell berechnet. Beide Ergebnisse zeigen, dass in der Realität weniger Reformat mit konstant bleibender Luftmenge katalytisch umgesetzt wurde. Weitere Nachberechnungsversuche waren wegen der möglichen Messungenauigkeiten nur bedingt erfolgreich. Eine realistischere Nachberechnung zeigte, dass der tatsächliche Anteil des Reformats im CAB ca. 14 % beträgt. Damit war es möglich, ca. 52 % des Wasserbedarfs für den Reformer im CAB komplett zu verdampfen und leicht zu überhitzen.

Eine weitere Erhöhung des Reformatanteils zum Katalytbrenner, z.B. zum Auslegungspunkt von 17,5 % würde es ermöglichen, noch mehr Wasser für den Reformer zu verdampfen. Diese Ergebnisse validieren das Wasserverdampfungskonzept in Verbindung mit dem Packagekonzept.

3.4.6 Experimentelle Erprobung von Package 2

Das Package 2 wurde mit den Kraftstoffen GTL-Kerosin und HC-Kerosin charakterisiert. Wie bereits im Abschnitt 3.3.2 erwähnt, wurde die Verschaltung des Teststandes für Package 2 so umgebaut, dass die Gesamtmenge an Reformat nach der Kühlung am Wärmetauscher hinter dem Shiftreaktor dem Katalytbrenner geleitet wird.

Die Systemleistung wurde zwischen 60 % und 100 % variiert. Dies resultiert in 2700 g/h Kerosin für Vollast und 1620 g/h Kerosin für Teillast. 30 % der Luftmenge für den Reformer wurde zusammen mit Wasserdampf über den Dampfweg in die Mischkammer des

Reformers zugeführt. 70 % der Wasserdampfmenge für den Reformerbetrieb wurde aus der Wärmerückgewinnung im Katalytbrenner bereitgestellt. Alle Versuche wurden mit einem $n(\text{O}_2)/n(\text{C})$ -Verhältnis von 0,47 und einem $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})$ -Verhältnis von 1,9 durchgeführt. Bei den Versuchen mit Teillast wurden 910 g/h Wasser zur Kühlung zwischen der Shiftstufen eingespritzt. Unter Volllast wurden 1520 g/h Wasser zugegeben. Die Luftmenge für den Katalytbrenner wurde für den Teillastbetrieb mit 5000 l/h vorgegeben. Dies entspricht einer Luftzahl von 0,38. Unter Volllastbetrieb musste die Luftmenge auf 3200-3400 l/h reduziert werden, um die Reaktionstemperatur im Katalytbrenner unter 950 °C halten zu können. Im Volllastbetrieb fand eine stärkere Wärmerückkopplung am Eintrittsbereich des Reaktors statt, die zu einer stärkeren Vorheizung des Reaktionsgemisches geführt hat. Als direkte Konsequenz stieg die Reaktionstemperatur. Die Luftzahl im Katalytbrenner war $\lambda=0,15$ im Volllastbetrieb des Systems.

Abbildung 52 zeigt die Konzentrationen von CO , CO_2 , H_2 und CH_4 im trockenen Produktgas des Reformers für unterschiedliche Kerosinqualitäten bei 100 % und 60 % Leistung des Systems. Beim Einsatz von GTL-Kerosin wurden höhere H_2 -Konzentrationen im Produktgas gemessen. Dies liegt am höheren H/C-Verhältnis dieses Kraftstoffes von 2,2, der nur aus Alkanen besteht. HC-Kerosin enthält dagegen Aromaten und hat damit einen niedrigeren H/C-Verhältnis von 2. Unterschiede in Zusammensetzung zwischen Voll- und Teillast können mit unterschiedlichen Gleichgewichtslagen der Wasser-Gas-Shiftreaktion am Austritt aus dem Monolith erklärt werden. Zwischen Voll- und Teillast wurden an dieser Stelle 10-12 K Temperaturunterschied gemessen. Die CH_4 -Konzentrationen lagen mit 0,3 Vol.-% beim GTL-Kerosin deutlicher höher als 0,1 Vol.-% für HC-Kerosin. Dies wird durch die Gleichgewichtslage der Methanisierung verursacht. Beim Einsatz von HC-Kerosin lag die Austrittstemperatur aus dem Monolithen um 30 K höher als beim Einsatz von GTL-Kerosin.

Das Umsatzverhalten des Reformers und die damit verbundene Reformatqualität wurden mit Hilfe einer GC/MS-Analyse untersucht. Abbildung 53 zeigt die Menge der höheren Kohlenwasserstoffe im Produktgas des Reformers. Die Gesamtmenge an höheren Kohlenwasserstoffen liegt unter 8 ppm in allen Versuchen. Die Umsätze liegen damit höher als 99,99 %. Auf der einen Seite steigt die Menge an höheren Kohlenwasserstoffen mit steigender Reformerleistung. Die höhere Verweilzeit bei Teillast führt zu diesem Ergebnis. Auf der anderen Seite steigt die Menge beim Einsatz von HC-Kerosin. HC-Kerosin ist ein aromatenhaltiger Kraftstoff mit höherem Siedende im Vergleich zum GTL-Kerosin ohne Aromaten. Die Reformierung von HC-Kerosin ist damit komplizierter.

Das Produktgas des Reformers wurde ohne weitere Behandlung in den Shiftreaktor zugeführt. Abbildung 54 zeigt die Produktgaskonzentrationen beim Einsatz von GTL-Kerosin und HC-Kerosin am Austritt des Shiftreaktors. In allen vier Versuchen konnte die CO -Konzentration zum Zielwert von 1 Vol.-% im feuchten Produktgas reduziert werden. Die höheren Verweilzeiten beim Betrieb mit Teillast führten mit beiden Kraftstoffen zu tieferen CO -Konzentration auf Grund einer besseren Reaktionskinetik.

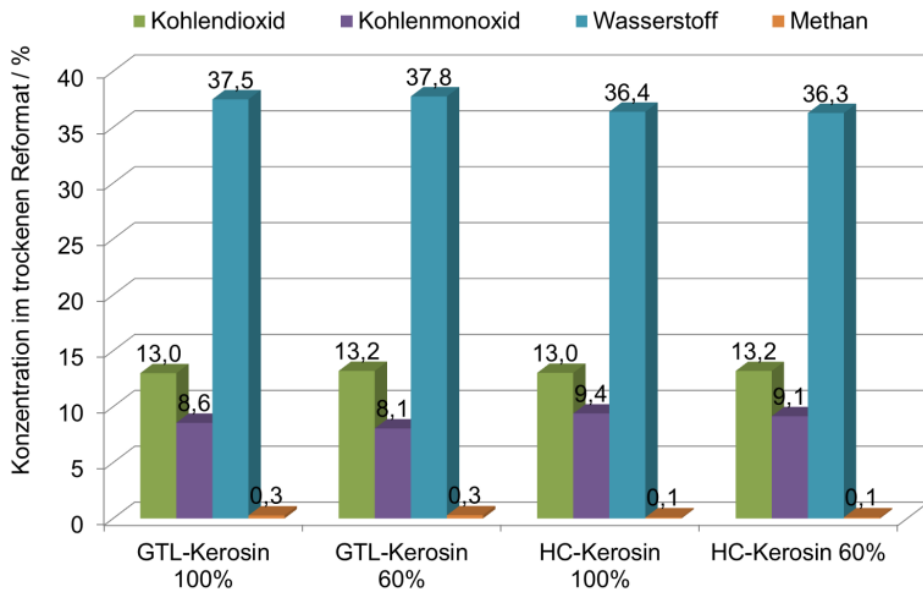


Abbildung 52: Konzentrationen von CO, CO₂, H₂ und CH₄ im trockenen Produktgas des Reformers im Package 2.

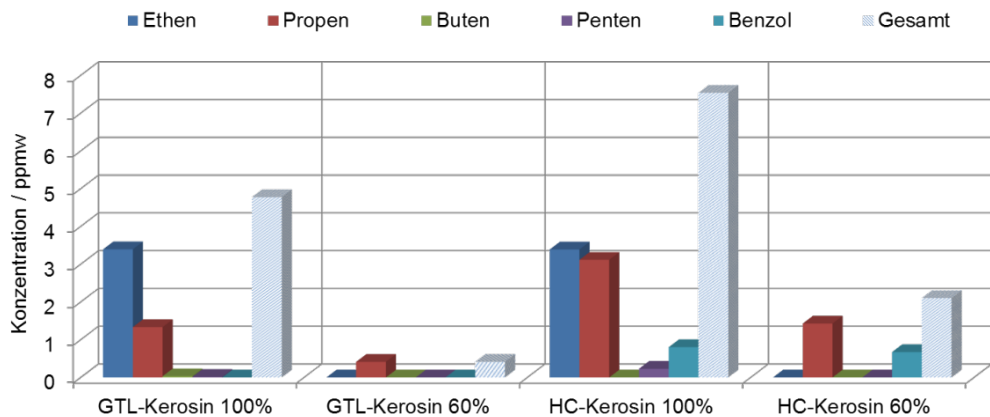


Abbildung 53: Analyse der höheren Kohlenwasserstoffe mittels GC/MS im trockenen Produktgas des Reformers im Package 2.

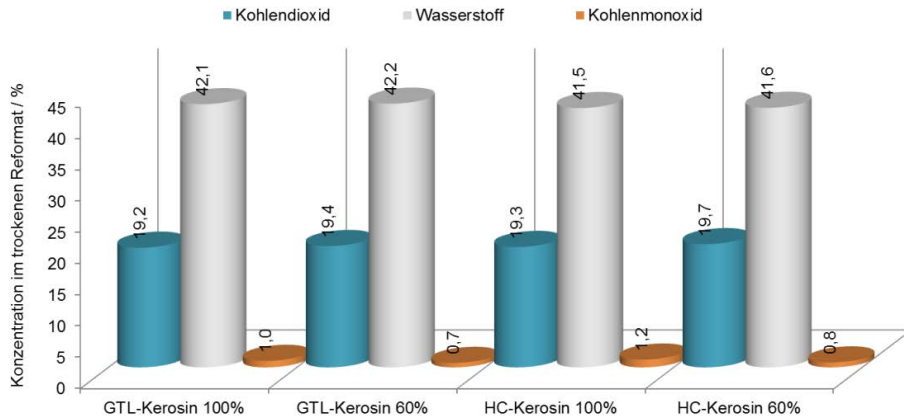


Abbildung 54: Konzentrationen von CO, CO₂ und H₂ im trockenen Produktgas nach dem Shiftreaktor im Package 2.

Das integrierte Systemkonzept konnte mit Hilfe der Experimente mit den Brenngaserzeugungssystemen Package 1 und Package 2 validiert werden. Die einzelnen Komponenten Reformer, Shiftreaktor und Katalytbrenner wurden nach den Einzelkomponenten-Tests verschaltet im System erfolgreich betrieben. Aufgrund der fehlenden Verbindung zum Stack konnte der Katalytbrenner nur mit Reformat betrieben werden. Dadurch konnte die Verdampfungsfunktion des Katalytbrenners erprobt werden. Die Hauptfunktion, die katalytische Verbrennung des Anodenrestgases konnte nur in Einzelkomponenten-Tests mit einem synthetischen Anodenrestgas charakterisiert werden. Eine vollständige Verschaltung des Systems muss in einem Gesamtsystem getestet werden. Die experimentellen Ergebnisse haben jedoch bewiesen, dass die Packages 1 und 2 für einen Betrieb in einem Gesamtsystem bereit sind.

4. Entwicklungsstand 2013 auf dem Gebiet der Brenngaserzeugung am IEK-3

4.1 Autotherme Reformierung

4.1.1 Komponentenentwicklung

Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der autothermen Reformierung sind schwerpunktmäßig auf die konstruktive Lösung neuer Entwicklungsthemen oder aktueller Herausforderungen gerichtet. Dabei werden grundlegende Modifikationen in neuen Baureihen erprobt. Dies lässt sich an Hand der Reformerentwicklung in den Jahren 1998 – 2013 gut darstellen. Abbildung 55 zeigt Aufnahmen einzelner Typen und dem Schwerpunkt derer Entwicklung. In einem ersten Rohrreaktor (Typ 1) wurde ein umfangreiches Katalysatorscreening durchgeführt und die Auswahl des Reformierungsverfahrens vorgenommen. Die Apparate 2 – 5 und zuletzt von 5 auf 5B hatten die Reaktorentwicklung mit integrierten Wasserdampferzeugung und schließlich ein Up-scale von 3 auf 5 kW_e zum Ziel. Bei den Typen 7 & 8 stand die Mischkammeroptimierung und der Wechsel von Zweistoff- zu Einstoff-Dralldruckdüsen im Fokus, um die Reformierung von Kraftstoffen wie Premium-Diesel und Kerosin - wie sie auch in der Infrastruktur vorhanden sind – zu realisieren. Parallel wurde für das Projekt APAWAGS ein SOFC-Reformer mit 12,5 kW_{th} entwickelt und gebaut. Der Reaktor trägt die Typenbezeichnung 6B. Der Typ 6A war ursprünglich als Gasreformer für die SOFC geplant, wurde aber nie vom zuständigen Projektpartner AKG in **APAWAGS** fertig gestellt. Dieser Stand der Arbeiten war die Grundlage für die Projekte **BATI** und **BREZEN**. Mit den Reaktoren vom Typ AH1 und AH2 sollen die Übertragbarkeit in eine industrielle Fertigung unter den Aspekten Gewichts- und Kostenreduktion realisiert werden.

Abbildung 56 zeigt die Vielfalt von Reformertypen im Leistungsbereich von 12 – 140 kW_{th}, die sich zur Zeit in der experimentellen Verifikation befinden. Die einzelnen Reformertypen wurden für interne Forschungsarbeiten im Rahmen der programmorientierten Förderung und in der Mehrzahl für Projektaktivitäten entwickelt, gebaut und getestet. Die Nomenklatur kann auf Grund der Abfolge der Projekte und der zum Teil unterschiedlichen Antragszeiten bis hin zur Bewilligung nicht chronologisch erfolgen. Generell erfolgt die Vergabe einer Hauptnummer bei gravierenden Änderungen im Design und die einer Unternummer bei kleineren Modifikationen. In einigen Fällen ändern sich aber Planvorgaben und Realisierung derart, dass sich die finalen Konstruktionen – wie bei den Typen 9.1 und 9.2 – sowohl im Inneren als auch in der äußeren Erscheinungsform deutlich unterscheiden. Umgekehrt sind die Unterschiede bei den Typen 7 & 8 auf ein unterschiedliches Mischkammerdesign und auf eine andere Düsenauswahl beschränkt. Der Reformer vom Typ 8 weist dabei im Inneren eine Abscheideeinrichtung für etwaige nicht verdampfte Rückstände auf.

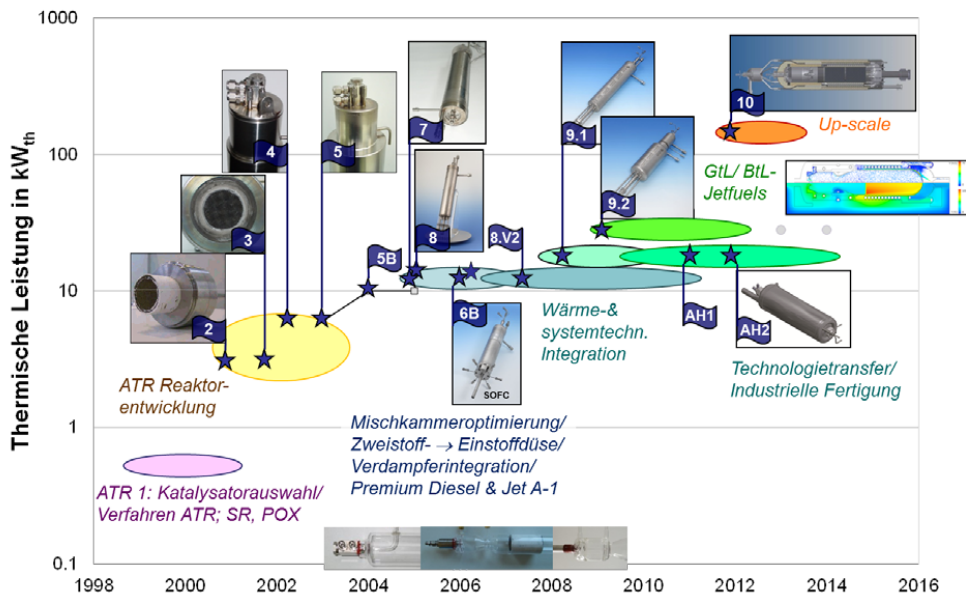


Abbildung 55: Reformerentwicklung am IEK-3



Abbildung 56: Reformertypen im Leistungsbereich von 12 – 140 kW_{th}. Von links nach rechts: Typ 13, 12 kW_{th}, **FCGEN** (PEFC-System), für Standard-Dieselqualität, Typ 8, 13 kW_{th}, für Premium-Diesel und entschwefeltes Kerosin, Typ AH1, 18 kW_{th}, **ADELHEID**, Kraftstoffe wie Typ 8; Typ 9.2, 28 kW_{th}, **BRINKS** (HT-PEFC System), für BtL-Kraftstoffe; Typ 10, 140 kW_{th}, **BRINKS**, für fossile und biogene Mitteldestillate.

4.1.2 Vergleich mit anderen Forschungs- und Entwicklungsergebnissen

Als wichtigstes Entwicklungskriterium dienen das Umsatzverhalten und die Betriebsdauer der Reaktoren. Aus diesem Grund werden die eigenen Ergebnisse mit denen anderer Entwicklungsgruppen verglichen. Der Umsatz wird dabei über die Restmengen an Kohlenwasserstoffen definiert. Diese sollten möglichst klein werden. Es ist für die

Benchmark-Darstellung hilfreich die Größen Umsatz und Lebensdauer logarithmisch darzustellen, um die Unterschiede in den Ergebnissen, aber auch in der Zielausrichtung bei den verschiedenen Arbeitsgruppen deutlich zu machen.

Bei der Quantifizierung von Restmengen ist eine logarithmische Darstellung sehr einfach nachvollziehbar, beim Umsatz jedoch ist dies nur durch umfangreiche mathematische Umformungen möglich. Mathematisch wird gefordert, dass eine Funktion $f(\zeta)$ zu folgendem Ergebnis führt:

$$f[0,999] - f[0,99] = f[0,99] - f[0,9] \quad (6)$$

Wie erreicht man dies? Die Teilfunktion f_1

$$f_1(\zeta) = 10^{\lfloor \log(1-\zeta) \rfloor} \quad (7)$$

bewirkt für den Umsatzwert von 0,994, bzw. der Restsumme von 0,006 einen logarithmischen Wert von -2,222. Die Gauss'sche Klammer $\lfloor \log(1-\zeta) \rfloor$ ergibt in Verbindung mit der Bildung des Absolutwerts ein Abrunden auf die Zahl 2. Der Multiplikator ergibt sich für den Exponenten 2 zu 100. Die Teilfunktion f_2

$$f_2(\zeta) = \left(\zeta \cdot 10^{\lfloor \log(1-\zeta) \rfloor} - \left\lfloor \zeta \cdot 10^{\lfloor \log(1-\zeta) \rfloor} \right\rfloor \right) \quad (8)$$

bewirkt dann, dass der Ursprungswert von 0,994 in 0,4 umgewandelt wird. Im Falle von 0,9997 beträgt der Multiplikator 1000 und die Funktion $f_2(0,9997) = 0,7$. Der Abstand zwischen den verschiedenen Umsätzen wird durch die Funktion $f_1(\zeta)$ wiederhergestellt. Eine Multiplikation mit 10 bewirkt nur, dass alle für die Darstellung verwendeten Werte die Hilfsgröße $x_\zeta > 1$ verschieben. Die nachfolgende Gleichung gibt dies mathematisch wieder:

$$x_\zeta = 10^{\lfloor \log(1-\zeta) \rfloor + 1} \cdot \left(\zeta \cdot 10^{\lfloor \log(1-\zeta) \rfloor} - \left\lfloor \zeta \cdot 10^{\lfloor \log(1-\zeta) \rfloor} \right\rfloor \right) \quad (9)$$

fasst die Umrechnung in einer Gleichung zusammen. Abbildung 57 zeigt für die Messdaten des Forschungszentrums Jülich eine solche modifizierte Darstellung. Auf der rechten y-Achse sind die Umsätze der Hilfsgröße zugeordnet. Im Gegensatz zu einer normalen logarithmischen Darstellung beginnen die Teilstriche mit einer Unterziffer 1, nicht mit 2.

In Abbildung 58 ist nur noch der Umsatz als Funktion der Betriebszeit aufgetragen. Wie Abbildung 58 zeigt, lassen sich Katalysatortests und Untersuchungen zur Langzeitstabilität gut voneinander trennen. Im Vergleich zu anderen Quellen liegen die Langzeituntersuchungen für die autotherme Reformierung bis zu 10000 Betriebsstunden vor [21]. Darüber hinaus sind Ergebnisse bis zu 1000, 1100, 1800 und 2500 h bekannt [22-25]. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Höhe der Restmengen an nicht oder in andere Kohlenwasserstoffe umgesetzten Kraftstoffs. Extrem hohe Werte von über 99,999 % können aus den Angaben in [9-11] errechnet werden. Hierzu ist aber die Diskussion in Abschnitt 3.2.2.4 zu beachten. Die Berechnung des Umsatzes erfolgt für diese Messungen nur an Hand der TOC-Bestimmung mit Daten zwischen 0,5 – 2 mg/l. Es ist auf Basis der stabilen

TOC-Werte beim Betrieb des ATR 7 mit ARAL Ultimate Diesel und entschwefeltem Kerosin durchaus denkbar, dass die Restmengen in der Gasphase deutlich kleiner sind als der Grenzwert von ca. 1 ppmV für Ethen und Propen. Eine Abschätzung der Umsätze wird daher von Monte-Carlo-Simulationen begleitet. In Abbildung 58 sind zur Einordnung der Wertebereiche für den Umsatz Messgenauigkeiten in Form von Schwellwerten für Propen/Propan und deren Auswirkung für den Umsatz angegeben. Wird die Qualität des Produktgases mit einem FTIR mit einem Schwellwert von 100 ppmV C_3H_8 überprüft, so können nur Umsätze bis zu 99,9 % angegeben werden. Mit der vorhandenen Analytik des IEK-3 liegt der maximale Umsatz in Abhängigkeit vom TOC-Wert im Bereich zwischen 99,99 – 99,999 %.

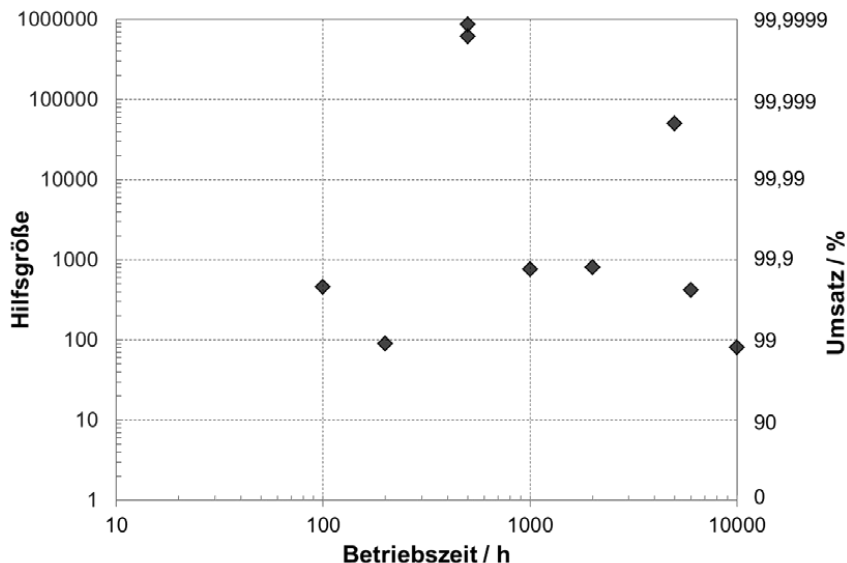


Abbildung 57: Entstehung eines Benchmark-Diagramms für Umsatz und Betriebszeit an Hand der Messdaten des Forschungszentrums Jülich. Die Berechnung der Hilfsgröße erfolgt nach Gl.(9).

Im Hinblick auf die Bewertung von Versuchsergebnissen muss beachtet werden, dass beim Betrieb des ATR 7 die verwendeten Dralldruckdüsen nach jeweils 500 Betriebsstunden durch verschiedene Ablagerungen – zum Beispiel Kaliumsulfat [26] oder Mischungen aus fluor-, schwefel und kohlenstoffhaltigen Verbindungen [9] – blockiert waren. Damit ist das Kriterium Langzeitstabilität nicht erfüllt.

Umsätze zwischen 99,99 % und 99,995 % wurden von drei Forschergruppen berichtet [9, 10, 12, 22, 23], wobei nur die Untersuchungen mit GTL-Kerosin 5000 Betriebsstunden erreichten [3]. Abbildung 58 zeigt zudem für die eigenen Messreihen auf wie sich der Umsatz mit laufender Betriebszeit entwickelt hat. Für die Messungen von fossilen Kraftstoffen ARAL Ultimate Diesel und Kerosin über 1000 h bzw. 2000 h in Reaktoren vom Typ ATR 8 lässt sich

ein stetiger Abfall des Umsatzes auf Endwerte von 99,7 % und 99,8 % beobachten. Beim Betrieb eines ATR 9.2 mit GTL-Kerosin der Fa. Shell bleibt der Umsatzwert über 5000 h konstant. Der anschließende Wechsel auf BTL-Diesel führt zu einem Absinken auf 99,4 % nach ca. 6000 h unter dem Aspekt, dass keine Anpassung der Betriebsparameter stattfand. Eine Temperaturerhöhung der zugeführten Luft führt nach heutigem Kenntnisstand zu einem besseren Umsatzverhalten bei Dieselmotorkraftstoffen. Bei Kerosin-Kraftstoffen ist diese Maßnahme nicht notwendig und aus technischen Gründen nicht sinnvoll. In der Folgezeit wurde der Reaktor durch Abschaltung in der Wasserversorgung bei 6300 h geschädigt. Der Katalysator konnte zwar zum Teil regeneriert werden, erreichte aber nur noch Umsätze von 98 % nach 10000 Betriebsstunden. Abbildung 58 zeigt aber letztendlich, dass dieses schlechter Umsatzverhalten stabil gehalten werden konnte.

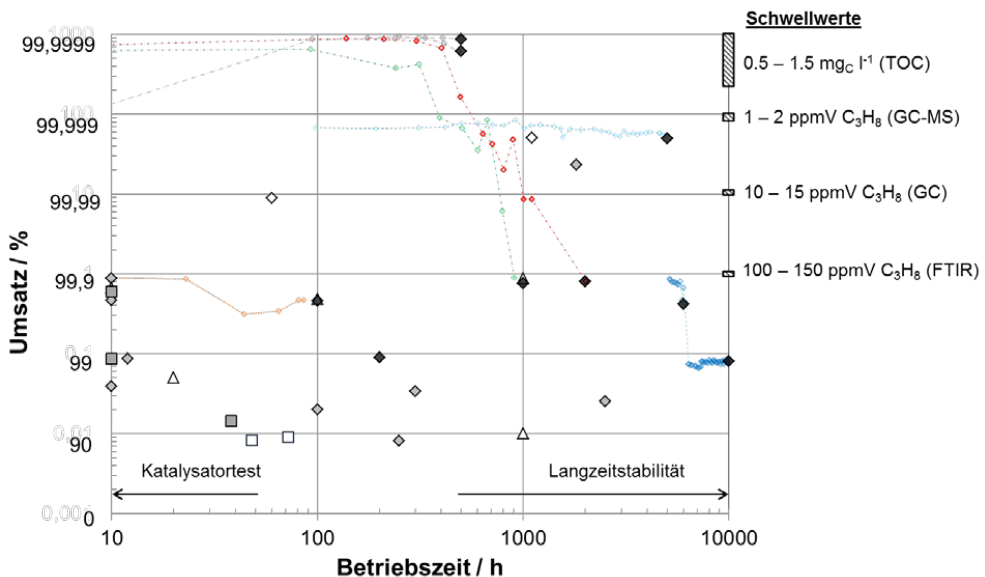


Abbildung 58: Benchmark der veröffentlichten Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen in Bezug auf erreichten Umsatz und Betriebszeit der Untersuchungen. Legende: (◆): eigene Daten (FZJ) [9, 10, 12]; (◈): ATR-Daten aus begutachteten Zeitschriften [22, 25, 27-32]; (◇): ATR-Daten aus Konferenzbeiträgen [23]; (▲): CPOX-Daten aus begutachteten Zeitschriften [33]; (△): CPOX-Daten aus Konferenzbeiträgen [24, 34-36]; (■): HSR-Daten aus begutachteten Zeitschriften [37-39]; (□): HSR-Daten aus Konferenzbeiträgen [40]; CPOX: catalytic partial oxidation; HSR: heated steam reforming.

4.1.3 Benchmark

Die beiden wichtigen Zielgrößen Umsatzverhalten und Betriebszeit soll gegenüber den Zielwerten und denen anderer Arbeitsgruppen einem Benchmark unterzogen werden. Dazu

wurden alle veröffentlichten Daten, die in Abbildung 58 dargestellt wurden, auf den Zielwert von 99,99 % nach einer Laufzeit von 20.000 Betriebsstunden bezogen. Stellvertretend für den Umsatz wird der Logarithmus der Restkohlenwasserstoffmenge als Bezug verwendet: d.h. $\log(1-0,9999) = -4$. Bei dieser Betrachtung werden die Restmengen an nicht umgesetzten Kraftstoff (n C) in Größenordnungen (Dekaden) eingeteilt und bewertet.

Abbildung 57 zeigt, dass nur die Ergebnisse des IEK-3 zumindest 50 % der Laufzeit bei 40 % des zu erreichenden Umsatzes erzielen. Dieses Ergebnis ist in seiner Kombination alleinstehend. Mit dem Kraftstoff GTL-Kerosin wurde der geforderte Umsatzkennwert von 99,99 % nach 5000 h (25 %) noch leicht übertroffen. Wie in den voranstehenden Kapiteln erörtert, wurden die Betriebsparameter für den ATR 9.2 für die folgenden 5000 h BTL-Diesel nicht an den Kraftstoff angepasst, sondern konstant gehalten.

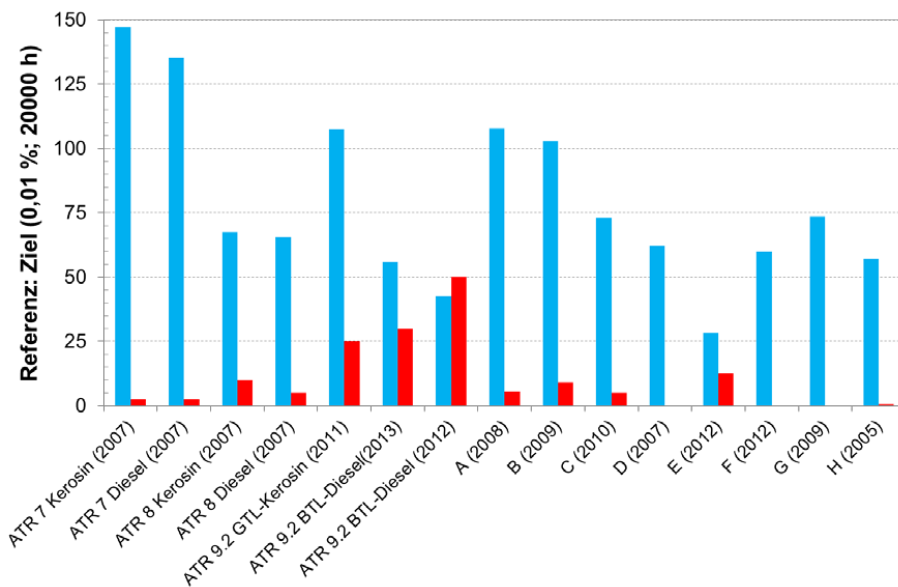


Abbildung 59: Säulendiagramm für die veröffentlichten Daten verschiedener Arbeitsgruppen in Bezug auf Umsatzverhalten und erreichter Betriebszeit. Referenz: Zielwert 0,01 % Restmenge C in Kohlenwasserstoffen (außer CH₄) nach 20.000 Betriebsstunden. Forschergruppen A: Precision Combustion [23]; B: VTT [22]; C: NETL [24]; D: Webasto [33]; E: KAIST [25]; F: OWI [38]; G: Powercell [31]; H: Delphi [36]. A-H: Diesel.

Aus Abschnitt 4.1.2 geht hervor, dass diese Kennzahlen das Ergebnis einer langjährigen Entwicklung sind. In 2007 wurden bei kurzen Laufzeiten von 500 h extrem hohe Umsätze erzielt. In diesem Zusammenhang sei auf die Diskussion der Analysegenauigkeiten in Abschnitt 3.2.2.4 zu beachten. Technologisch war diese Düsenentwicklung auf Grund der hohen Verstopfungsgefahr abubrechen. Test mit dem Reaktortyp 8 über 1000 h und 2000 h zeigten in der Folge für Mitteldestillate eine Abnahme der Umsatzzwerte auf, siehe Abbildung 58. Mit dem ATR 9.2 konnten die Umsatzzahlen auf einem leicht niedrigerem Niveau sehr

stabil gehalten werden. Grund ist ein höherer TOC-Wert von 20 mg/l gegenüber 1 -2mg/l bei den Messungen mit dem ATR 7. Die Ergebnisse mit BTL-Diesel können durch zwei Maßnahmen noch verbessert werden:

- Anpassung der Betriebsparameter an das Siedeverhalten des Kraftstoffs;
- Düseneingangs-Qualitätskontrolle zur Minderung von Risiken durch Fertigungsfehler.

4.2 Shiftreaktion

In den Jahren 2010 – 2012 wurde der Shiftreaktor vom Typ WGS 3 in seiner Leistungsklasse von 12 kW_{th} auf den Wert für 10 kW_e Brennstoffzellensysteme – entspricht in Abhängigkeit vom Auslegungspunkt des Stacks ca. 28 kW_{th}, hochskaliert. Des Weiteren wurde ein Typ WGS 5 entwickelt und gebaut, der auf den Reformer ATR 10 mit einer thermischen Wasserstoffleistung von 140 kW_{th} abgestimmt ist. Die Bautypen 4 und 5 wurden für das Projekt **BRINKS**, entwickelt. An den Betriebsbedingungen wurden keine Veränderungen vorgenommen.

Es handelt sich um zweistufige adiabatisch arbeitende Reaktoren. Das Reformat wird mit einem CO-Gehalt von 8 – 12 Vol.-% der Hochtemperaturstufe bei 400 °C zugeführt. Die exotherme Reaktion führt im adiabaten Betrieb zu einer Temperaturerhöhung des Produktgases. Die CO-Konzentrationen im Produktgas der Hochtemperaturstufe lagen zwischen 3 Vol.-% und 4,5 Vol.-%. Es folgt eine Wassereindüsung zur Kühlung des Produktgases auf 300 °C, der Eintrittstemperatur in die Niedertemperatur-Shiftstufe. Die Shiftreaktion ist in hohem Maße durch das chemische Gleichgewicht beeinflusst. Eine Zugabe von Wasser führt zu niedrigeren CO-Konzentrationen im Gleichgewicht. Am Ende der Niedertemperatur-Shiftstufe liegen die CO-Konzentrationen zwischen 0,9 – 1,5 Vol.-% (trocken), entsprechend 0,7 – 1,2 Vol.-% (feucht).



Abbildung 60: Shiftreaktortypen (WGS) im Leistungsbereich von 12 – 140 kW_{th}. Von links nach rechts: Typ 3, 12 kW_{th}, Typ 4, 28 kW_{th}, Typ 5, 140 kW_{th}. Die Bautypen 4 und 5 wurden für das Projekt **BRINKS**, entwickelt. Typ 4 ist in Package 2 eingebaut, wo im Rahmen von **BREZEN** experimentelle Untersuchungen mit entschwefeltem Kerosin durchgeführt werden.

Es sind in der Literatur keine Arbeitsgruppen bekannt, die ihre experimentellen Untersuchungen in ausgereiften Konstruktionen durchführen, wie sie in Abbildung 60 zu sehen sind.

4.3 Katalytbrenner

Katalytische Brenner wurden am Forschungszentrum Jülich seit Mitte der Achtziger Jahre entwickelt [41]. Es handelte sich dabei zunächst um katalytische bzw. katalytisch unterstützte Strahlungsbrenner, die als Oberflächenbrenner ausgeführt wurden. Die Dampferzeugung erfolgte in den Brennerkörper umgebenden Rohrwendeln. Dieses Prinzip findet auch Anwendung in der Mehrzahl der Reformertypen. Die Brenner waren speziell für Wasserstoff/ Methan und Wasserstoff/ Methanol-Mischungen ausgelegt. Um das Bauvolumen zu verringern, wurde später Turbulenzstrukturen in Plattenwärmetauschern als Methanolbrenner eingesetzt [42].

Bei der Verbrennung von Restgasen aus Brennstoffzellen, die mit Mitteldestillaten betrieben werden, werden mit Katalysator beschichtete keramische Monolithen verwendet. Abbildung 61 zeigt verschiedene Katalytbrennertypen wie sie aktuell in den Experimenten eingesetzt werden. Die Brenner weisen thermische Leistungen von 2,6 – 5,7 kW_{th} auf und sind für Systemleistungen im Bereich 3 – 10 kW_e vorgesehen.

Da die Brennerentwicklung ein wesentlicher Bestandteil des Projektes **BATI** war [8] und in **BREZEN** fortgeführt wurde, wird auf den entsprechenden Abschlussbericht verwiesen.



Abbildung 61: Katalytbrennertypen (CAB) für Systeme im Leistungsbereich von 3 - 10 kW_e. Von links nach rechts: Typ 4, 2,6 – 5,7 kW_{th}, **FCGEN** (PEFC-System), Typ 2.3, 4,2 kW_{th}, **BREZEN**; Typ 3, 6,5 kW_{th}, **BRINKS** (HT-PEFC System).

4.4 Systemtechnik

Im Rahmen von BRINKS wurde ein integriertes HT-PEFC System in der 5 kW_e-Leistungsklasse aufgebaut. Das integrierte System S1 bestand aus einem Brenngaserzeugungssystem in der 28 kW_{th}-Leistungsklasse und 2 HT-PEFC Stacks mit

jeweils 35 Zellen á 320 cm² aktiver Zellfläche. Die Komponenten zur Brenngaserzeugung sind identisch mit den Komponenten im Package 2. Jedoch führte die Auslegung des Gesamtsystems als integriertes System zu einem neuen Packaging der Brenngaserzeugung. Im Vergleich zu Package 2 mit einem „Würfeldesign“ wurde hier eine „Liniendesign“ ausgewählt. Das Liniendesign ermöglichte eine bessere Integration in ein Gesamtsystem. Das Designkonzept des integrierten Systems wurde in Abbildung 62 dargestellt.

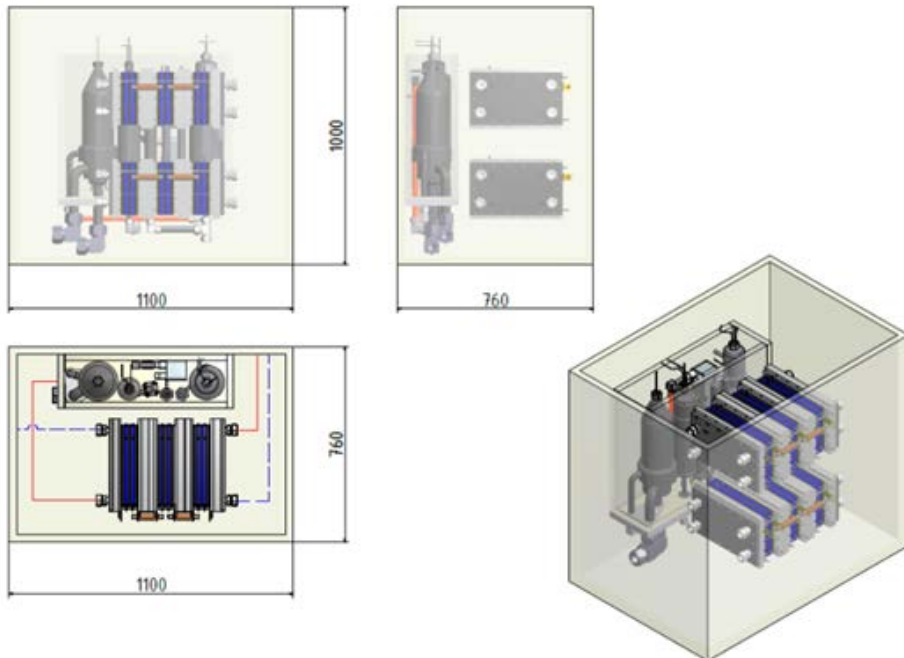


Abbildung 62: Das Designkonzept des integrierten HT-PEFC Systems, 5 kW_e, **BRINKS**.

Das integrierte System wurde nach dem oben genannten Konzept aufgebaut und getestet. Das aufgebaute System ist in Abbildung 63 dargestellt. Das Ziel von 5 kW elektrischer Leistung wurde mit unterschiedlichen Kerosin- und Dieselqualitäten erreicht und überschritten. Ein Systembetrieb mit bis zu 86 % Wasserstoffnutzungsgrad konnte ebenfalls im Rahmen des BRINKS-Projekts demonstriert werden. Umfangreiche Ergebnisse zu den Systemtests sind in [43-45] zu finden.

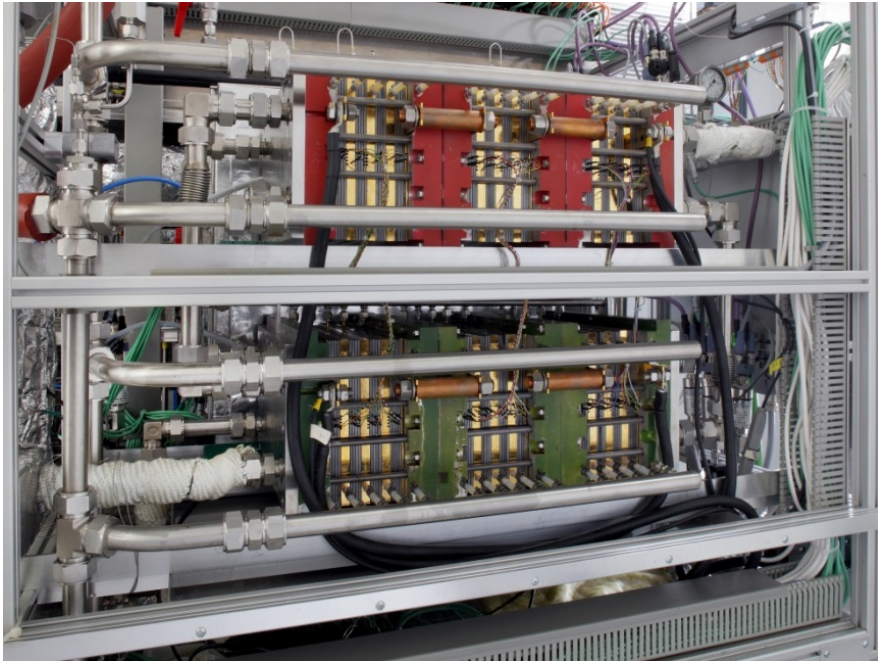


Abbildung 63: Das integrierte HT-PEFC System, 5 kW_e, **BRINKS**.

5. Zusammenfassung

Dieser Bericht in der Schriftenreihe Energie & Umwelt des Forschungszentrums Jülich reiht sich ein in eine Serie von Projektberichten aus dem Luftfahrtforschungsprogramm. Er stellt wichtige Arbeiten dar, die im Vorfeld zu weiterführenden Projekten im Rahmen der Luftfahrtforschung auf dem Gebiet der Systementwicklung am Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) durchgeführt wurden.

Brennstoffzellensysteme, die auf flüssigen Energieträgern basieren, bauen oft auf weitgehend getrennten Subsystemen für die Brennstoffzellenstacks und die Brenngaserzeugung auf. Der am IEK-3 verfolgte Ansatz sieht eine tiefergehende Integration vor, ohne aber die Eigenständigkeit der Komponenten und Bauteile aufzugeben. Analoges gilt für das Subsystem Brenngaserzeugung, welches die Komponenten autothermer Reformer, Wasser-Gas-Shiftreaktor und Katalytbrenner mit den zugehörigen Wärmeaustauschern in einem Package integriert.

Speziell für das Projekt BREZEN wurden ein Kerosinreformer und ein Katalytbrenner weiterentwickelt. Der Reformer vom Typ 9 spaltet sich zunächst in zwei Versionen auf: Typ 9.1 und Typ 9.2. ATR 9.1 wurde speziell für Kerosinkraftstoffe im Rahmen von BREZEN mit einer Leistung von 18 kW_{th} entwickelt. ATR 9.2 hingegen wurde speziell für BTL-Kerosin im Rahmen von BRINKS mit einer Leistung von 28 kW_{th} designt. Der in BATI entwickelte Katalytbrenner vom Typ 2.1 wurde auf Basis von strömungstechnischen CFD-Simulationen weiter optimiert und als Typ 2.3 im Rahmen des Projektes BREZEN gebaut und in Package 1 eingesetzt. In Package 2 wurde der gemeinsam von den Projekten BREZEN/ BRINKS genutzte Katalytbrenner vom Typ 3 eingesetzt.

Der Reformertyp 9.1 konnte erfolgreich mit GtL- und HC-Kerosin getestet werden. Die Zusammensetzung des Produktgases zeigt Unterschiede im Wasserstoff- und im Kohlenmonoxid-Gehalt zwischen GtL- und HC-Kerosin auf, die sich über den höheren Aromatengehalt im HC-Kerosin erklären lassen. Die gemessenen TOC-Werte im Exzeßwasser des Reformers betragen beim Betrieb mit GtL-Kerosin bei einem H₂O/C-Verhältnis von 1,9 zwischen 1,1-1,4 mg TOC/l. Die Werte liegen damit am unteren Messbereich der Analyseprobe von 0,5 – 1 mg TOC/l. Beim Betrieb des Reformers 9.1 mit HC-Kerosin sind die TOC-Werte erhöht und liegen im Bereich 2 – 22 mg TOC/l.

Der Reaktor vom Typ 9.2 wurde zunächst 5000 h mit GTL-Kerosin betrieben [12]. Der Wasserstoffgehalt liegt bei ca. 37 – 38 Vol.-% und ist nahezu konstant. Die gemessenen TOC-Werte bewegen sich in einem Bereich zwischen 15 – 22 mg /l. Es ist über 5000 Betriebsstunden nur eine leichte Erhöhung zu beobachten. Wesentliche Komponenten in der wässrigen Phase sind Essigsäure, Aceton und Butanon. In der Gasphase lagen die Konzentrationen in den gesamten Betriebsstunden unter bzw. zwischen 4885 - 5000 h an der Nachweisgrenze. Ethen lässt sich mit 1,6 ppmV nur bei 4885 h bestimmen, bei 5000 h ist ein Peak sichtbar, aber weit unter der Nachweisgrenze, die an Hand anderer Messreihen mit ca. 1 ppmV abgeschätzt werden kann. Auch Benzol ist mit 400 ppbV bei 4885 h in höheren Konzentrationen vorhanden als mit 250 ppbV bei 5000 h. Beide Peaks liegen knapp unter der Nachweisgrenze von 650 ppbV für einen nicht fragmentierten Peak.

Die in diesem Buch dargestellten Versuche mit dem Katalytbrenner 2.3 zeigen bei leicht überstöchiometrischem Betrieb einen vollständigen Umsatz des Anodenabgases. Eine Luftzahl $> 1,00$ und $< 1,10$ zeigt darüber hinaus auch eine stabile, pulsationsfreie und vollständige Verdampfung des auf die Prallfläche aufgespritzten Wassers. Im Rahmen der Auslegungsparameter konnte der Katalytbrenner 2.3 die an den Reaktor gestellten Anforderungen vollständig erfüllen.

Das integrierte Systemkonzept konnte mit Hilfe der Experimente mit den Brenngaserzeugungssystemen Package 1 und Package 2 validiert werden. Die einzelnen Komponenten Reformer, Shiftreaktor und Katalytbrenner wurden nach den Einzelkomponenten-Tests ebenso verschaltet im System erfolgreich betrieben.

Package 1 wurde mit dem Kraftstoff GTL-Kerosin charakterisiert. In der ersten Phase wurde das Package 1 ohne den Katalytbrenner getestet. In dieser Phase wurde die direkte Kopplung des Reformers mit dem Shiftreaktor realisiert. In der zweiten Versuchsreihe konnte die Reformatmenge nach dem WGS-Reaktor bestimmt und über eine Ventilsteuerung in zwei Ströme aufgeteilt werden. Die Menge des kleineren Teilstroms wurde zum Katalytbrenner geleitet. Mit diesen Versuchen konnte das Konzept der Wärmeübertragung zwischen den Strömen im Subsystem Brenngaserzeugung verifiziert werden.

Das Package 2 wurde mit den Kraftstoffen GTL-Kerosin und HC-Kerosin charakterisiert. Die Systemleistung wurde zwischen 60 % und 100 % variiert. Die Gesamtmenge an höheren Kohlenwasserstoffen in der Gasphase lag für HC-Kerosin unter 8 ppmV in allen Versuchen. Das Produktgas des Reformers wurde ohne weitere Behandlung in den Shiftreaktor zugeführt. In allen Versuchen konnte die CO-Konzentration zum Zielwert von 1 Vol.-% im feuchten Produktgas reduziert werden. Die höheren Verweilzeiten beim Betrieb mit Teillast führten mit beiden Kraftstoffen zu tieferen CO-Konzentration auf Grund einer besseren Reaktionskinetik.

Aufgrund der fehlenden Verbindung zum Stack konnte der Katalytbrenner nur mit Reformat betrieben werden. Dadurch konnte die Verdampfungsfunktion des Katalytbrenners erprobt werden. Die Hauptfunktion, die katalytische Verbrennung des Anodenrestgases konnte nur in Einzelkomponenten-Tests mit einem synthetischen Anodenrestgas charakterisiert werden. Eine vollständige Verschaltung des Systems muss in einem Gesamtsystem getestet werden. Die experimentellen Ergebnisse haben jedoch bewiesen, dass die Packages 1 und 2 für einen Betrieb in einem Gesamtsystem bereit sind.

Im Rahmen von BRINKS wurde ein integriertes HT-PEFC System in der 5 kW_e-Leistungsklasse aufgebaut. Das integrierte System S1 bestand aus einem Brenngaserzeugungssystem in der 28 kW_{th}-Leistungsklasse und 2 HT-PEFC Stacks mit jeweils 35 Zellen á 320 cm² aktiver Zellfläche. Die Komponenten zur Brenngaserzeugung sind identisch mit den Komponenten im Package 2 wurde jedoch auf Grund einer besseren Integration ins Gesamtsystem in einem „Liniendesign“ zusammengefasst. Das Ziel von 5 kW elektrischer Leistung wurde mit unterschiedlichen Kerosin- und Dieselqualitäten erreicht und überschritten. Ein Systembetrieb mit bis zu 86 % Wasserstoffnutzungsgrad konnte ebenfalls im Rahmen des BRINKS-Projekts demonstriert werden.

6. Literatur

1. Erdle, A., *ELFA Systemanforderungen und Integrationsaspekte für elektrische Luftfahrzeuge*, B.f.W.u. Technologie, Editor. 2007, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. Projektträger Luftfahrtforschung (PT-LF): Bonn.
2. Erdle, A., *Abschlussbericht Verbundvorhaben Elektrisches Luftfahrzeug (ELFA)*. 2007, Airbus Deutschland GmbH: Hamburg. p. 179.
3. J. Pasel, R.C.S., H. Janßen, W. Lehnert, and D.S. R. Peters, *Verbundvorhaben Öko-effiziente Flugzeugsysteme für die nächste Generation (EFFESYS) - Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System (BRINKS) - Schlussbericht*. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt. Vol. 191. 2013, Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH. 175.
4. Porš, Z., *Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen*, in *Faculty of Mechanical Engineering*. 2005, University of Aachen: Aachen. p. 233.
5. R. Henne, F.-J.W. *Brennstoffzellen-APUs für den mobilen Einsatz*. in *Der Deutsche Wasserstoff-Energietag 2002*. 2002. Essen.
6. Göll, S., R.C. Samsun, and R. Peters, *Enhancing the Efficiency of SOFC-Based Auxiliary Power Units by Intermediate Methanation*. *Fuel Cells*, 2012. **12**(3): p. 474-486.
7. Peters, R. and R.C. Samsun, *Evaluation of multifunctional fuel cell systems in aviation using a multistep process analysis methodology*. *Applied Energy*, 2013. **111**: p. 46-63.
8. Peters, R., et al., *Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf)-Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung – Schlussbericht*. Schriften des Forschungszentrums Jülich - Reihe Energie & Umwelt. Vol. 46. 2009, Jülich: Forschungszentrums Jülich. 227.
9. Pasel, J., et al., *Autothermal reforming of commercial Jet A-1 on a 5 kW_e scale*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(18): p. 4847-4858.
10. Porš, Z., et al., *Optimised mixture formation for diesel fuel processing*. *Fuel Cells*, 2008. **2**: p. 129-137.
11. Samsun, R.C. and R. Peters, *Methodologies for Fuel-Cell Process Engineering*, in *Fuel Cell Science and Engineering*, D. Stolten and B. Emonts, Editors. 2012, Wiley VCH: Weinheim. p. 49.
12. Pasel, J., et al., *Fuel Processing of Diesel and Kerosene for Auxiliary Power Unit Applications*. *Energy & Fuels*, 2013: p. 130220135122003.
13. Samsun, R.C., et al., *HT-PEFC Systems Operating with Diesel and Kerosene for APU Application*. *Energy Procedia*, 2012. **29**: p. 541-551.
14. Narui, K., et al., *Catalytic activity of PdO/ZrO₂ catalyst for methane combustion*. *Catalysis Today*, 1998. **45**(1-4): p. 173-178.
15. Persson, K., et al., *Influence of molar ratio on Pd-Pt catalysts for methane combustion*. *Journal of Catalysis*, 2006. **243**(1): p. 14-24.
16. Persson, K., et al., *Influence of co-metals on bimetallic palladium catalysts for methane combustion*. *Journal of Catalysis*, 2005. **231**(1): p. 139-150.
17. Persson, K., et al., *Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **74**(3-4): p. 242-250.
18. Peters, R., *Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung : Schlussbericht*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment. 2009, Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek. XI, 202 S.
19. Scharf, F., *Strömungsmechanische Modellierung eines Brenngaserzeugungssystems*. *Energie & Umwelt/Energy & environment*. Vol. 138. 2012, Jülich.

-
20. Pasel, J., et al., *Development of Fuel Cell Systems for Aircraft Applications Based on Synthetic Fuels*, in *18th World Hydrogen Energy Conference*. 2010, Forschungszentrum, Zentralbibliothek: Essen, Germany. p. VII, 636 S.
 21. Pasel, J., et al., *Long-term stability at fuel processing of diesel and kerosene*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014.
 22. Rautanen, M., et al., *Experimental Study of an SOFC Stack Operated With Autothermally Reformed Diesel Fuel*. Fuel Cells, 2013. **13**(2): p. 304-308.
 23. Roychoudhury, S., et al. *Long term operation of a diesel/JP-8 fuel processor*. in *Fuel Cell seminar*. 2008, Phoenix, Arizona, U.S.A.: Fuel Cell Associates, Washington.
 24. Shekhawat, D., et al. *Fuel Processing R&D at NETL*. in *11th Annual SECA Workshop*. 2010. Pittsburgh, PA: DOE.
 25. Yoon, S., et al., *A diesel fuel processor for stable operation of solid oxide fuel cells system: II. Integrated diesel fuel processor for the operation of solid oxide fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(11): p. 9228-9236.
 26. Peters, R., *Fuel Processors*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, et al., Editors. 2008, Wiley-VCH: Weinheim. p. 3045-3080.
 27. Karatzas, X., et al., *Hydrogen generation from n-tetradecane, low-sulfur and Fischer–Tropsch diesel over Rh supported on alumina doped with ceria/lanthana*. Catalysis Today, 2011. **164**(1): p. 190-197.
 28. Kolb, G., et al., *Fuel processing in integrated micro-structured heat-exchanger reactors*. Journal of Power Sources, 2007. **171**(1): p. 198-204.
 29. Lenz, B., *Untersuchungen zur autothermen Reformierung von Kerosin Jet A-1 zur Versorgung oxidkeramischer Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC)*, in *Abteilung Maschinenbau*. 2007, Universität Duisburg-Essen: Duisburg. p. 148.
 30. Lenz, B. and T. Aicher, *Catalytic autothermal reforming of Jet fuel*. Journal of Power Sources, 2005. **149**: p. 44-52.
 31. Lindström, B., et al., *Diesel fuel reformer for automotive fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(8): p. 3367-3381.
 32. Yoon, S., et al., *Self-sustained operation of a kW-class kerosene-reforming processor for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2009. **192**(2): p. 360-366.
 33. Lindermeir, A., et al., *On-board diesel fuel processing for an SOFC–APU—Technical challenges for catalysis and reactor design*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **70**(1-4): p. 488-497.
 34. Elangovan, S., et al. *Sulfur Tolerant Liquid Fuel Reformer*. in *SECA-Workshop*. 2005. Lakewood, Colorado, U.S.A. .
 35. Perna, M.A., et al. *Demonstration of a 10 kW Diesel Fuel Processor with a Solid Oxide Fuel Cell*. in *Fuel Cell Seminar 2005*. Palm Springs: Courtesy Associates.
 36. Shaffer, S. *Annual Seca Meeting*. in *Annual Seca Meeting*. 2005. Pacific Grove, California, U.S.A.
 37. Engelhardt, P., et al., *Integrated fuel cell APU based on a compact steam reformer for diesel and a PEMFC*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(18): p. 13470-13477.
 38. Maximini, M., et al., *Further development of a microchannel steam reformer for diesel fuel*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(13): p. 10125-10134.
 39. O'Connell, M., et al., *Development and evaluation of a microreactor for the reforming of diesel fuel in the kW range*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(15): p. 6290-6303.
 40. Venkataraman, G., et al. *Multi Kilowatt Fuel Flexible Reformer for SOFCs*. in *Fuel Cell Seminar*. 2005. Palm Springs: Fuel Cell Associates.
 41. Wiese, W., et al., *Emission behaviour of a catalytic burner fuelled with mixtures of hydrogen and methanol*. Proc Inst Mech Eng Part A, 1999. **213**: p. 409-416.
 42. Joachim Pasel, B.E., Ralf Peters, Detlef Stolten, *A structured test reactor for the evaporation of methanol on the basis of a catalytic combustion*. Catalysis Today, 2001. **69**: p. 193-200.
 43. Samsun, R.C., et al., *Design and test of a 5kW high-temperature polymer electrolyte fuel cell system operated with diesel and kerosene*. Applied Energy, 2014. **114**: p. 238-249.

44. Samsun, R.C., et al., *Operational experience from a 5 kW_e HT-PEFC system with reforming of diesel and kerosene*. ECS Transactions, 2013. **58**(1): p. 165-174.
45. Samsun, R.C., et al., *Fuel cell systems with reforming of petroleum-based and synthetic-based diesel and kerosene fuels for APU applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(19): p. 6405-6421.

Danksagung

Dieses Projekt wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) im Rahmen des nationalen Luftfahrtforschungsprogramms finanziell gefördert. Das Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) dankt dem BMWi, sowie der Auftraggeber Airbus Deutschland GmbH für die finanzielle Förderung.

Wir danken allen Partnern im Verbundvorhaben ELFA für die gute Zusammenarbeit.

Die Projektarbeiten wurden in der Abteilung Brenngaserzeugung und Systeme am IEK-3 durchgeführt. Die Autoren danken Herrn Max Balduin, Herrn Thomas Benke, Herrn Michael Brentgens, Frau Christiane Döll, Herrn Uwe Klüttgen, Herrn Dr. Carsten Krupp, Frau Lydia Lang, Herrn Matthias Prawitz, Herrn Dr. Florian Scharf, Herrn Dirk Schmitt, Herrn Bert Sobotta, Herrn Andreas Tschauder und Frau Dr. Christiane Wiethage für deren Beiträge und für die gute Zusammenarbeit in der Abteilung.

Band / Volume 289

**Large-Scale Three Dimensional Modelling
of a Direct Methanol Fuel Cell Stack**

J. W. McIntyre (2015), 138 pp

ISBN: 978-3-95806-094-4

Band / Volume 290

**Abscheidung von Wärmedämmschichtsystemen mit dem Plasma Spray-
Physical Vapor Deposition- (PS-PVD-) Prozess – Untersuchung des
Prozesses und der hergestellten Schichten**

S. Rezanka (2015), XII, 204 pp

ISBN: 978-3-95806-095-1

Band / Volume 291

**Characterization & Modification of Copper and Iron Oxide Nanoparticles
for Application as Absorber Material in Silicon based Thin Film Solar Cells**

M. R. Nuys (2015), XII, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-096-8

Band / Volume 292

**Interpretation of L-band brightness temperatures of
differently tilled bare soil plots**

M. Dimitrov (2015), XIV, 116 pp

ISBN: 978-3-95806-098-2

Band / Volume 293

**Atrazine in the environment 20 years after its ban: long-term monitoring
of a shallow aquifer (in western Germany) and soil residue analysis**

D. S. Vonberg (2015), 149 pp

ISBN: 978-3-95806-099-9

Band / Volume 294

**Yttria-Stabilized Zirconia / Gadolinium Zirconate Double-Layer
Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating Systems (TBCs)**

E. Bakan (2015), vi, 132 pp

ISBN: 978-3-95806-100-2

Band / Volume 295

Hydration and dehydration at the tropical tropopause

C. Schiller (2015), 72 pp

ISBN: 978-3-95806-101-9

Band / Volume 296

Influence of Impurities on the Fuel Retention in Fusion Reactors

M. Reinhart (2015), 140 pp

ISBN: 978-3-95806-105-7

Band / Volume 297

The role of abiotic processes in the formation and degradation of gaseous nitrogen compounds in the soil

J. Heil (2015), XIV, 106 pp

ISBN: 978-3-95806-106-4

Band / Volume 298

12th Carolus Magnus Summer School on Plasma and Fusion Energy Physics

edited by Kristel Crombé (2015), 468 pp

ISBN: 978-3-95806-107-1

Band / Volume 299

Optical near-field investigations of photonic structures for application in silicon-based thin-film solar cells

A. M. Ermes (2015), vi, 157 pp

ISBN: 978-3-95806-108-8

Band / Volume 300

Strom- und Gasmarktdesign zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff

M. Robinius (2015), VI, 255 pp

ISBN: 978-3-95806-110-1

Band / Volume 301

Alterung von Vakuum-plasmagespritzten MCrAlY-Schutzschichten und ihre Wechselwirkung mit Nickel- und Cobalt-basierten γ/γ' -Superlegierungen

P. J. Terberger (2015), IX, 149 pp

ISBN: 978-3-95806-113-2

Band / Volume 302

Verbundvorhaben ELFA Effiziente Luftfahrzeuge

Brennstoffzellensysteme zur Energieerzeugung BREZEN –

Teilprojekt: Kerosinaufbereitung

R. Peters, J. Meißner, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten (2016), viii, 84 pp

ISBN: 978-3-95806-114-9

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

**Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 302
ISBN 978-3-95806-114-9**

